Beiträge
zur
Kenntnis der Naphtalsäure

Kondensation
von
Para- und Ortho-Xylylencyanid
mit
Äthylnitrat und Oxalester.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
einer
Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
vorgelegt von

Otto Penndorf
aus Altenburg.

ACAD. LUDO. RAT. BIBL.

Würzburg
C. J. Becker s Universitäts-Buchdruckerei
1906.

Von der Fakultät angenommen am 30. Mai 1906.

Meinen Eltern †

und

Grosseltern. †

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. *Wilh. Wislicenus* im chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Der Verfasser erlaubt sich, seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Wilh. Wislicenus

auch an dieser Stelle für die ihm während der Ausführung dieser Arbeit erteilten Ratschläge und Unterstützungen sowie für das ihm stets erwiesene grosse Wohlwollen seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil.

I. Beiträge zur Kenntnis der Naphtalsäure 7

II. Kondensation von Para- und Ortho-Xylylencyanid mit Äthylnitrat und Oxalester 8

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung der Naphtalsäure, ihres Anhydrids und ihrer Salze

Naphtalsäure 12
Naphtalsäureanhydrid 16
Silbersalz der Naphtalsäure 17
Natriumsalz der Naphtalsäure 18
Kaliumsalz der Naphtalsäure 18

Esterifizierungsversuche der Naphtalsäure.

Mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in der Kälte . . . 19
Mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in der Wärme . . 19
Durch Einwirkung von Alkohol auf Naphtalsäureanhydrid 20
Nach der Methode von E. Fischer und A. Speier . . . 20
Nach der Methode von J. W. Brühl 20
Durch nasse Äthylierung nach E. Fischer 22
Mit Diäthylsulfat und den Alkalisalzen nach A. Werner und W. Leybold 23
Mit Bromäthyl und dem Natriumsalz 24
Darstellung des Naphtalsäurediäthylesters 25
Partielle Verseifung des Naphtalsäurediäthylesters . . . 27

Seite

Versuche, den Naphtalsäurediäthylester mit anderen Estern oder mit Ketonen zu kondensieren.

Mit Essigester und zwei Atomen Natrium 28
Mit Essigester und einem Atom Natrium 31
Mit Essigester und einem Molekul Natriumäthylat nach verschiedenen Methoden 31
Mit Propionsäureester 32
Mit Acetophenon 33

Chlorierungsversuche der Naphtalsäure.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäure . 33
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid 34
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäureanhydrid 35
Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf naphtalsaures Natrium 36
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäurediäthylester 36
Einwirkung von Thionylchlorid auf Naphtalsäure . . . 36
Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Naphtalsäureanhydrid 37
Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid 37
Tetrachlornaphtalsäureanhydrid, Darstellung 41
Einwirkung von Alkohol auf Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid 42

Darstellungsversuche von Reduktionsprodukten des Naphtalsäureanhydrids, insbesondere von Naphtalid.

Reduktion des Naphtalsäureanhydrids . . . . . .
Reduktionsversuche mit Naphtalimid 49

II.

Synthesen mit Para- und Orthoxylylencyanid.

Darstellung des Paraxylylencyanids 51
Paraxylylendiäthyläther 55
Kondensation von Paraxylylencyanid mit zwei Molekulen Äthylnitrat 57

Seite

Spaltungsversuche des Kondensationsproduktes von p-Xylylencyanid mit zwei Molekulen Äthylnitrat 59
Paraxylylencyanidmonooxalester 61
Verhalten des Paraxylylencyanidmonooxalester beim Erhitzen 64
Säurespaltung des Paraxylylencyanidmonooxalesters . . . 64
Ketonspaltung des Paraxylylencyanidmonooxalesters . . 66
Paraphenylenessigsäure-Brenztraubensäure 68
Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Paraxylylencyanidmonooxalester 69
Paraphenylenessigsäureäthylester-Hydroxymaleinimid . . 71
Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Benzylcyanidoxalester 72
Phenylhzdroxymaleinimid 74
Kupferverbindung des Paraxylylencyanidmonooxalesters . 75
Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paraxylylencyanidmonooxalester 75
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Paraxylylencyanidmonooxalester 77
Darstellung des Orthoxylylencyanids 79
Kondensation von Orthoxylylencyanid mit Oxalester und Natriumäthylat 81
2,3 Dioxy- 1,4 Dicyan-Naphtalin 85
2,3 Diketo- 1,4 Dicyan-Tetrahydronaphtalin 85

Allgemeiner Teil.

I.

Der erste Teil der nachstehenden Arbeit beschäftigte sich mit der Naphtalsäure, welche namentlich in ihrer Anhydridbildung der Phtalsäure sehr ähnlich ist. Es sollte nun versucht werden, Derivate der ersteren zu gewinnen nach dem Vorbilde bekannter Reaktionen, welche von der letzteren ausgehen. Zunächst sollte der Diäthylester der Naphtalsäure dargestellt werden. Dabei zeigte sich aber, dass bei den meisten Veresterungsmethoden Naphtalsäureanhydrid erhalten wird und nur auf dem Wege der Einwirkung von Äthyljodid auf das Silbersalz gelang es schliesslich, die gewünschte Verbindung zu erhalten. Sie sollte nun benutzt werden, um durch Natrium oder Natriumäthylat eine Kondensation mit Essigester, Propionsäureester und Acetophenon durchzuführen, wie das bei dem analogen Phtalsäureester von *W. Wislicenus*[1]) leicht zu erreichen ist. Diese Versuche verliefen indessen ergebnislos und es kann wohl gesagt werden, dass der Naphtalsäureester sich überhaupt nicht zu Kondensationen eignet.

[1]) Annalen der Chemie 246, 347, (1888).

Seite

Versuche, den Naphtalsäurediäthylester mit anderen Estern oder mit Ketonen zu kondensieren.

Mit Essigester und zwei Atomen Natrium 28
Mit Essigester und einem Atom Natrium 31
Mit Essigester und einem Molekul Natriumäthylat nach verschiedenen Methoden 31
Mit Propionsäureester 32
Mit Acetophenon 33

Chlorierungsversuche der Naphtalsäure.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäure . 33
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid 34
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäureanhydrid 35
Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf naphtalsaures Natrium 36
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäurediäthylester 36
Einwirkung von Thionylchlorid auf Naphtalsäure . . . 36
Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Naphtalsäureanhydrid 37
Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid 37
Tetrachlornaphtalsäureanhydrid, Darstellung 41
Einwirkung von Alkohol auf Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid 42

Darstellungsversuche von Reduktionsprodukten des Naphtalsäureanhydrids, insbesondere von Naphtalid.

Reduktion des Naphtalsäureanhydrids . . . . . .
Reduktionsversuche mit Naphtalimid 49

II.

Synthesen mit Para- und Orthoxylylencyanid.

Darstellung des Paraxylylencyanids 51
Paraxylylendiäthyläther 55
Kondensation von Paraxylylencyanid mit zwei Molekulen Äthylnitrat 57

Seite

Spaltungsversuche des Kondensationsproduktes von p-Xylylencyanid mit zwei Molekulen Äthylnitrat 59
Paraxylylencyanidmonooxalester 61
Verhalten des Paraxylylencyanidmonooxalester beim Erhitzen 64
Säurespaltung des Paraxylylencyanidmonooxalesters . . . 64
Ketonspaltung des Paraxylylencyanidmonooxalesters . . 66
Paraphenylenessigsäure-Brenztraubensäure 68
Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Paraxylylencyanidmonooxalester 69
Paraphenylenessigsäureäthylester-Hydroxymaleinimid . . 71
Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Benzylcyanidoxalester 72
Phenylhzdroxymaleinimid 74
Kupferverbindung des Paraxylylencyanidmonooxalesters . 75
Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paraxylylencyanidmonooxalester 75
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Paraxylylencyanidmonooxalester 77
Darstellung des Orthoxylylencyanids 79
Kondensation von Orthoxylylencyanid mit Oxalester und Natriumäthylat 81
2,3 Dioxy- 1,4 Dicyan-Naphtalin 85
2,3 Diketo- 1,4 Dicyan-Tetrahydronaphtalin 85

Allgemeiner Teil.

I.

Der erste Teil der nachstehenden Arbeit beschäftigte sich mit der Naphtalsäure, welche namentlich in ihrer Anhydridbildung der Phtalsäure sehr ähnlich ist. Es sollte nun versucht werden, Derivate der ersteren zu gewinnen nach dem Vorbilde bekannter Reaktionen, welche von der letzteren ausgehen. Zunächst sollte der Diäthylester der Naphtalsäure dargestellt werden. Dabei zeigte sich aber, dass bei den meisten Veresterungsmethoden Naphtalsäureanhydrid erhalten wird und nur auf dem Wege der Einwirkung von Äthyljodid auf das Silbersalz gelang es schliesslich, die gewünschte Verbindung zu erhalten. Sie sollte nun benutzt werden, um durch Natrium oder Natriumäthylat eine Kondensation mit Essigester, Propionsäureester und Acetophenon durchzuführen, wie das bei dem analogen Phtalsäureester von *W. Wislicenus* [1]) leicht zu erreichen ist. Diese Versuche verliefen indessen ergebnislos und es kann wohl gesagt werden, dass der Naphtalsäureester sich überhaupt nicht zu Kondensationen eignet.

[1]) Annalen der Chemie 246, 347, (1888).

Auch in anderer Richtung zeigte sich die Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, die Reaktionen der Phtalsäure auf die Naphtalsäure zu übertragen. So gelang es nicht, ein Chlorid der Naphtalsäure darzustellen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Naphtalsäureanhydrid untersucht und hierbei eine Clorierung im Kern erzielt, welche aber meistens zu Gemischen von tri- und tetrachloriertem Anhydrid führten.

Schliesslich wurde Naphtalsäureanhydrid der Reduktion nach der Methode von *J. Wislicenus*[2]) unterworfen. Das Produkt entsprach aber wieder nicht dem bekannten Phtalid, sondern es waren braune, zum Teil bei sehr hohen Temperaturen und unter Zersetzung schmelzende Gemische entstanden, welche sich nur unvollkommen trennen liessen und bei der Analyse nahezu die Zusammensetzung des unveränderten Ausgangsmaterials besassen. Als auch auf dem Wege über dass schon bekannte Naphtalimid eine Reduktion nicht erreicht werden konnte, wurden weitere Versuche aufgegeben. Erst später stellte sich zufällig heraus, dass die Reduktion des Naphtalsäureanhydrids bereits im Jahre 1890 in einer Dissertation der Universität Leipzig von *Albert Kayser* beschrieben worden ist. *Kayser* hat die Trennung der braunen Reduktionsprodukte noch etwas weiter durchgeführt, ohne aber ihre Konstitution völlig aüfklären zu können. In den Zeitschriften ist diese Arbeit nicht publiziert worden.

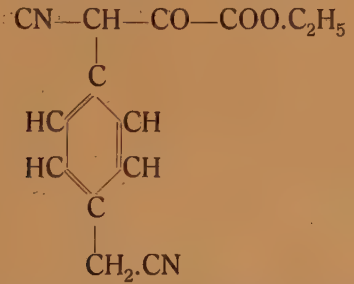
II.

Im zweiten Teile dieser Arbeit sind Kondensationen von Para- und Orthoxylylencyanid mit Äthylnitrat und

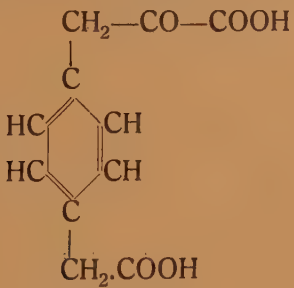
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 17, II. 2181, (1884).

Oxalester beschrieben. Die Darstellung der beiden Xylylencyanide konnte wesentlich verbessert werden, wobei auf den experimentellen Teil verwiesen sein soll. Die Kondensationen erfolgten leicht und in guter Ausbeute, aber das Einwirkungsprodukt von Äthylnitrat war so veränderlich, dass eine Reindarstellung nicht gelang.

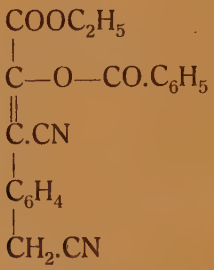
Mit Oxalester konnte dagegen leicht eine Reihe von Derivaten erhalten werden. Es ist auffallend, dass derselbe bei Para und Orthoxylylencyanid verschieden reagiert. Aus dem Paraxylylencyanid wurde der Paraxylylencyanidmonooxalester erhalten.



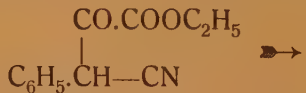
Der Ester wird durch alkoholisches Kali in Oxalsäure und Paraxylylencyanid (Säurespaltung) zerlegt, während man beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Ketonspaltung) Paraphenylenessigsäure—Brenztraubensäure



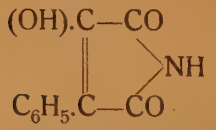
erhielt. Ferner gibt der Ester eine intensiv dunkelgrüne Eisenchloridreaktion, eine braune Kupferverbindung und lässt sich durch Pyridin und Benzoylchlorid in ein Benzoat



überführen. Eine eigentümliche Ringschliessung tritt bei der Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff auf den Ester ein. Es entsteht ein intensiv gelbes Produkt in reichlicher Ausbeute, dessen Konstitution sich durch das analoge Verhalten des bekannten Benzylcyanidoxalesters aufklären liess. Der letztere geht dabei in Phenylhydroxymaleinimid von *J. Volhard* und *F. Henke*[3]) über und dementsprechend ist das gelbe Produkt aus Paraxylylencyanidmonooxalester als Paraphenylenessigsäureester-Hydroxymaleinimid anzusehen.

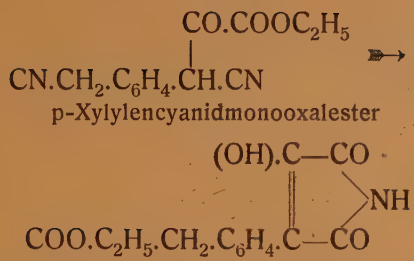


Benzylcyanidoxalester



Phenylhydroxymaleinimid

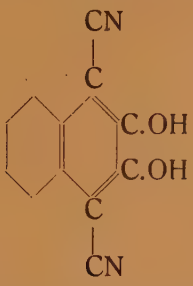
[3]) Annalen der Chemie, 282, 72 (1894).



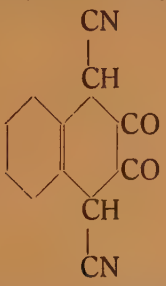
p-Xylylencyanidmonooxalester

p-Phenylenessigester-Hydroxymaleinimid.

Ortho-Xylylencyanid kondensiert sich mit Oxalester, einerlei in welchen Mengenverhältnissen die Ingredientien zusammengegeben werden immer unter Ringschluss zum 2,3 Dioxy- 1,4 Dicyannaphtalin



oder 2,3 Diketo-1,4 Dicyan-Tetrahydronaphtalin



welches eine farblose, gut kristallisierende Verbindung mit rotvioletter Eisenchloridreaktion ist.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung der Naphtalsäure, ihres Anhydrids und ihrer Salze.

Naphtalsäure.

Die Naphtalsäure wurde 1874 von *A. Behr* und *W. A. v. Dorp*[1]) bei der Oxydation des im Steinkohlenteer enthaltenen Acenaphtens aufgefunden. Erst dreizehn Jahre später zeigten *E. Bamberger* und *M. Philip*[2]), dass die Naphtalsäure ihrer Konstitution nach eine Naphtalin 1,8-dicarbonsäure ist, indem sie von der 1,8-Amidonaphtoesäure durch Austausch der NH^2-Gruppe gegen eine COOH-Gruppe zur Naphtalsäure gelangten. In demselben Jahre erhielten diese beiden Forscher[3]) auch bei der Oxydation von Pyrenketon mit Kaliumpermanganat Naphtalsäure. Einige Jahre später veröffentlichten dann *C. Gräbe* und *E. Gfeller*[4])

[1]) Annalen der Chemie 172, 266 (1874).
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 20, I. 243, (1887).
[3]) Annalen der Chemie 240, 180 (1887).
[4]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 653 (1892).

eine Methode, welche Naphtalsäure in sehr guter Ausbeute lieferte. Diese Methode wurde auch bei vorliegender Arbeit angewandt.

100 gr Acenaphten wurden in 1200 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und in die wieder auf 80° abgekühlte Lösung zunächt 175 gr grob gepulvertes Natriumchromat und dann 525 gr grob gepulvertes Natriumdichromat unter beständigem Rühren oder Schütteln ganz allmählich eingetragen. Durch grosse Vorsicht wurde das Eintragen der Oxydationsmittel so reguliert, dass die Temperatur anfangs 85° nicht überstieg. Sobald aber die Oxydation schwächer wurde und infolgedessen die Temperatur zu sinken begann, wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verlauf von zirka drei Stunden war alles Natriumchromat und Natriumdichromat eingetragen. Nachdem das Gemisch noch zwei Stunden am Rückflusskühler bis zum Sieden des Eisessigs im Ölbade erhitzt worden war, wurde der Kolbeninhalt in warmes Wasser gegossen und der hierdurch ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Letzterer war nicht ganz rein weiss, sondern zu einem kleinen Teile rötlich-gelb gefärbt, was auf eine Verunreinigung mit Acenaphtenchinon und vielleicht auch mit Acenaphtylen hindeutete.

Um nun die Naphtalsäure aus dem Niederschlage zu isolieren, wurde letzterer mit zirca 1600 ccm fünfprozentiger Natronlauge längere Zeit erwärmt, später noch etwas Wasser zugegeben, da das Natriumsalz der Naphtalsäure in überschüssiger Natronlauge etwas schwer löslich ist und von einem kleinen, unlöslichen Rückstande abfiltriert. Das braune Filtrat wurde dann mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und mit verdünnter Schwe-

felsäure angesäuert, wodurch die Naphtalsäure in weissen Flocken ausgeschieden wurde. Letztere wurden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Der in warmer fünfprozentiger Natronlauge unlöslösliche Rückstand, welcher wahrscheinlich aus Acenaphtenchinon und Acenaphtylen bestand, musste nun einer abermaligen Oxydation unterworfen werden und zwar wurde er nach den Angaben von *C. Gräbe* und *E. Gfeller*[5]) zunächst getrocknet, dann mit der zweifachen Menge gut gepulvertem Natriumdichromat und der vier bis fünffachen Menge Eisessig zirka eine Stnnde lang bis zum Sieden des letzteren am Rückflusskühler im Ölbade erhitzt und dann wie nach der ersten Oxydation weiter behandelt. Es war nun alles in Natronlauge löslich.

Die so erhaltene Naphtalsäure war für die weiteren Versuche rein genug, mit Ausnahme der Fälle, bei denen es sich um die Darstellung analysenreiner Salze handelte. Daher wurde unter Anwendung der unten beschriebenen Verbesserungen der Methode und der von *C. Gräbe* und *E. Gfeller*[6]) angegebenen Reinigungsverfahren eine weitere Menge Naphtalsäure ganz rein dargestellt.

An Stelle der oben verwendeten fünfprozentigen Natronlauge hatten diese beiden Forscher[7]) später zehnprozentige Natriumkarbonatlösung benutzt, da sie gefunden hatten, dass bei Anwendung von Natronlauge kleine Mengen Acenaphtenchinon, welches sich nach ihren Beobachtungen gerade bei Anwendung von Na-

---

[5]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 653, (1892).
[6]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 654, (1892).
[7]) Annalen der Chemie 276, 6, (1893).

triumdichromat als Oxydationsmittel verhältnismässig reichlich bildet, mit in Lösung gingen und die Naphtalsäure verunreinigten. Um eine ganz weisse Naphtalsäure zu erhalten, hatten die beiden Forscher[8]) ihre rohe Säure noch einige Stunden mit der gleichen Menge grob gepulvertem Natriumdichromat und der zwei- bis dreifachen Menge Eisessig am Rückflusskühler im Ölbade gekocht, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Naphtalsäure dieser Oxydation gegenüber beständig war. Schliesslich hatten *Gräbe* und *Gfeller*[9]) ihre Naphtalsäure noch aus heisser Salzpetetsäure (spez. Gew. 1,40) umkristallisiert, wobei sich die Naphtalsäure als Anhydrid in weissen Nadeln ausschied.

Die zuerst erhaltene rohe und zerriebene Naphtalsäure stellte ein nicht rein weisses, voluminöses Pulver dar und ihr Schmelzpunkt oder vielmehr der ihres Anhydrids, in welches sie nach *A. Behr* und *W. A. v. Dorp*[10]) schon bei 140 bis 150° überzugehen beginnt, lag bei 263 bis 264° (korrigiert 270 bis 271°). Nach der weiteren Reinigung lag der Schmelzpunkt bei 267 $^1/_2$ bis 268° (korrigiert 275 bis 275 $^1/_2$°). *C. Gräbe* und *E. Gfeller* geben den Schmelzpunkt zu 274° korrigiert an.

Die Ausbeute stand mit 130 gr der von *C. Gräbe* und *E. Gfeller* nicht nach. Die beiden Forscher hatten bei Anwendung von Kaliumdichromat und 100 gr Acenaphten, 125 gr Naphtalsäure (theoretische Ausbeute 140 gr), bei Anwendung von Natriumdichromat und 25 gr Acenaphten 28 bis 29 gr Naphtalsäureanhydrid (= 31 gr Naphtalsäurehydrat) erhalten.

---

[8]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 655, (1892).
[9]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 653, (1892).
[10]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 654, (1892).

Naphtalsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Anhydrids der Naphtalsäure wurden folgende in der Literatur vorhandene Methoden angewandt.

Bei etwa einstündigem Erhitzen der Naphtalsäure im Bombenrohr auf 180° wird nach *G. F. Jaubert*[11]) Wasser abgespalten und man erhält das Naphtalsäureanhydrid vom korrigierten Schmelzpunkt 275 bis 275 $^1/_2{}^0$.

In feinen weissen Nadeln wurde das Anhydrid beim längeren Kochen der Säure mit viel Alkohol erhalten (*A. Behr* und *W. A. v. Dorp.*[12])

Aus einer Lösung der Naphtalsäure in heisser Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) kristallisiert das Anhydrid beim Erkalten in grossen, weissen Nadeln fast quantitativ aus (*C. Gràbe* und *E. Gfeller*[13]).

Nach *G. Oddo* und *C. Manuelli*[14]) wurde eine Lösung von naphtalsaurem Natrium in wenig Wasser mit der für zwei Molekule berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und einige Minuten durchgeschüttelt. Das Anhydrid der Naphtalsäure fiel quantitativ als ein weisses, äusserst fein verteiltes, kristallinisches Pulver aus.

Der Übergang der Naphtalsäure in ihr Anhydrid erfolgt also ausserordentlich leicht und dieser Umstand erschwert die Darstellung von Estern und anderen Derivaten sehr.

---

[11]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 28, I, 360 (1895).
[12]) Annalen der Chemie 172, 267, (1874).
[13]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 25, I, 653 (1892)
[14]) Gazzetta chimica Italiana 26, II, 483, (1896).

Silbersalz der Naphtalsäure.

Zur Darstellung des Silbersalzes der Naphtalsäure wurde eine möglichst neutrale Lösung der letzteren in verdünnter, chloridfreier Kalilauge unter Erwärmen dargestellt und mit wenig reiner Salpetersäure schwach angesäuert. Dann wurde die braune Lösung von wenig ausgeschiedener Naphtalsäure abfiltriert und solange mit wässriger Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Letzterer bestand aus naphtalsaurem Silber, welches sofort in amorpher, weisser, käsiger Form ausgefallen war. Das Silbernaphtalat wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Tonteller gestrichen über Schwefelsäure im braunen Vakuumexsiccator getrocknet.

Es stellte nach dem Trocknen ein schweres, weisses Pulver dar, welches sehr lichtempfindlich war und sich bald, wenn nicht durch braunes Glas geschützt, violett färbte.

In Ammoniak war es schon in der Kälte sehr leicht löslich, ebenso in Cyankalium und Natriumthiosulfatlösung. Reine, starke Salpetersäure löste es beim Erhitzen mit schwach gelber Farbe auf. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löste es sich langsam mit dunkelorangegelber Farbe und blauvioletter Fluoreszenz auf.

Analysen:

I. 0,3280 gr Substanz gaben 0,1639 gr Ag.
II. 0,1448 gr Substanz gaben 0,0725 gr Ag.
III. 0,1872 gr Substanz gaben
0,2292 gr CO_2
0,0429 gr H_2O

Berechnet für	Gefunden		
$C_{12}H_6O_4Ag_2$	I.	II.	III
C = 33,5%	—	—	33,4%
H = 1,4%	—	—	1,5%
O = 14,9%	—	—	—
Ag = 50,2%	50,0%	50,1%	

A. Behr und *W. A. v. Dorp* [14a]) haben schon früher kurz erwähnt, dass aus dem Kaliumsalz der Naphtalsäure und Silbernitrat ein Silbernaphtalat entsteht.

Alkalisalze der Naphtalsäure.

Das Natriumsalz der Naphtalsäure wurde nach den Angaben von *A. Behr* und *W. A. v. Dorp* [15]) dargestellt. Naphtalsäure wurde in wenig verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst und die braune Lösung mit wenig Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dann wurde die Lösung von wenig ausgeschiedener Naphtalsäure abfiltriert, eingedampft und mit Alkohol versetzt, wodurch das Natriumsalz sofort als weisser, sehr fein verteilter Niederschlag ausfiel.

In analoger Weise wurde das Kaliumsalz dargestellt, dessen kleine, weisse, glänzende Blättchen nach *A. Behr* und *W. A. v. Dorp* [16]) ein Molekul Kristallalkohol enthalten.

[14a]) Annalen der Chemie 172, 273, (1874).
[15]) Annalen der Chemie 172, 269, (1874).
[16]) Annalen der Chemie 172, 268, (1874).

Esterifizierungsversuche der Naphtalsäure.

Versuch der Veresterung von Naphtalsäure mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.

a) In der Kälte.

2 gr Naphtalsäure wurden unter Erwärmen in ca. 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis getrocknete, gasförmige Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Nach ein par Minuten begannen sich kleine weisse Nadeln auszuscheiden, deren Menge rasch zunahm. Nachdem die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt war, wurde sie über Nacht verschlossen stehen gelassen und dann noch mehrere Male abwechselnd auf dem Wasserbade erwärmt und Chlorwasserstoff eingeleitet.

Die ausgeschiedenen kleinen, weissen Nadeln wurden abgesaugt und nach dem Trocknen an ihrem Schmelzpunkte von 266 bis 267° als Naphtalsäureanhydrid erkannt. Ihre Menge betrug 1,85 gr, also war alle Säure ins Anhydrid übergegangen.

b) In der Wärme.

2 gr Naphtalsäure wurden unter Erwärmen in ca. 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter beständigem Erhitzen auf dem Wasserbade getrocknete, gasförmige Clhorwasserstoffsäure eingeleitet. Schon nach dem Einleiten weniger Blasen begannen sich kleine, weisse Nadeln auszuscheiden, deren Menge rasch zunahm. Nachdem die Lösung mit Chlorwassertsoff gesättigt war, wurde sie über Nacht verschlossen stehen

gelassen, dann wieder unter Erwärmen Chlorwasserstoff eingeleitet und dieses noch einige Male wiederholt.

Die ausgeschiedenen kleinen, weissen Nadeln wurden abgesaugt und stellten in einer Menge von 1,9 gr Naphtalsäureanhydrid dar, denn ihr Schmelzpunkt betrug 266 bis 267°. Auch hier war also nur Anhydrid gebildet worden.

Einwirkung von Alkohol auf Naphtalsäureanhydrid.

3 gr Naphtalsäureanhydrid wurden mit 12 gr absolutem Alkohol im Bombenrohr ca. fünf Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten befanden sich im Rohre lange, weisse Nadeln, welche durch Absaugen vom Alkohol getrennt wurden, aus Naphtalsäureanhydrid (S.-P. 266 bis 267°) bestanden und 2,9 gr Gewicht hatten.

Esterifizierungsversuch nach der Methode von E. Fischer und A. Speier.[17])

1 gr Naphtalsäure wurde mit 70 gr absolutem Alkohol und 7 gr konzentrierter Schwefelsäure fünf bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Hierbei schieden sich kleine weisse Nadeln aus, welche eine der angewandten Menge Naphtalsäure entsprechende Quantität Anhydrid (S.-P. 266 bis 267°) darstellten.

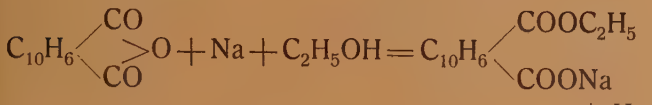
Versuch, Naphtalsäureanhydrid zu verestern.

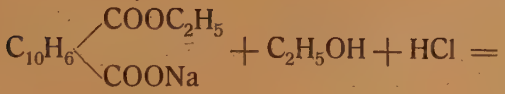
J. W. Brühl[18]) hat aus dem Camphersäureanhydrid durch eine alkoholische Natriumäthylatlösung die sau-

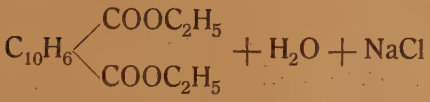
---

[17]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 28, III, 3252 (1895).
[18]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 26, I. 284 u. 1097 (1893).

ren Halbester dargestellt. Um in analoger Weise die Halbester der Naphtalsäure und aus ihnen die neutralen Ester zu gewinnen, wie die Gleichungen







veranschaulichen, wurden folgende Versuche angestellt.

3 gr Naphtalsäureanhydrid wurden in ca. 25 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 3,5 gr Natrium in kleinen Stückchen rasch eingetragen. Es begann sofort eine sehr lebhafte Reaktion, während welcher das Naphtalsäureanhydrid völlig in Lösung ging. In die klare Lösung, welche während der Reaktion ganz dunkel geworden war und das Natriumsalz des Halbesters enthalten sollte, wurde nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, über Nacht verschlossen stehen gelassen und wieder erwärmt. Es hatte sich ein weisser Niederschlag in reichlicher Menge gebildet. Derselbe bestand ans Chlornatrium und den 3 gr angewandten Naphtalsäureanhydrid (S.-P. 266 bis 267°).

Bei einem weiteren Versuche wurde die nach dem Eintragen des Natriums entstandene Lösung geteilt und

die eine Hälfte auf dem Wasserbade abgedampft, wobei eine graue, schmierige Masse zurückblieb, deren bräunlich gefärbte, klare, wässrige Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelbe Flocken in reichlicher Menge abschied. Beim Ausschütteln mit Äther gingen letztere in Lösung und blieben beim Abdampfen des Äthers als dunkelgelbe, feste Masse znrück, deren Schmelzpunkt bei 260° lag. Dieselbe wurde aus viel heissem Alkohol umkristallisiert, wobei sie sich in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 267 bis 268° ausschied. Es lag also Naphtalsäureanhydrid vor, und zwar in einer der Hälfte des Ausgangsmaterials fast gleichen Menge.

Die andere Hälfte obiger Lösung wurde im Vakuum abgedampft, wobei ein gelblich-brauner, fester Rückstand übrig blieb. Derselbe wurde wie beim ersten Versuche weiter behandelt und lieferte Naphtalsäureanhydrid. Ferner wurde versucht, denselben im Anschluss an das Abdampfen gleich im Vakuum weiter zu destillieren, wobei aber auch nur Naphtalsäureanhydrid sublimierte und als schön flimmernder Beschlag der Glaswände erhalten wurde.

Nasse Äthylierung analog der nassen Methylierung von E. Fischer.[19])

3 gr Naphtalsäure wurden mit den berechneten Mengen = 21,5 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge und 3,5 gr Jodäthyl im Bombenrohr unter beständigem Schütteln vier bis fünf Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich im Rohre eine braune Flüssigkeit,

[19]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 30, I, 569, III, 2616 (1897).

welche ausgeäthert wurde. Der Äther hinterliess beim Abdampfen nur eine kleine Spur braunen Rückstandes.

Die ausgeätherte, braune, wässrige Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich in grosser Menge weisse Flocken ausschieden, welche nach dem Trocknen 3 gr Naphtalsäure (S.-P. 266 bis 267°) darstellten.

Bei einem weiteren Versuche mit den zur Bildung des Halbesters berechneten Mengen der Substanzen wurde nur die Hälfte der angewandten Naphtalsäure aus der wässrig-alkalischen Lösung wieder erhalten, während die andere Hälfte ganz unverändert geblieben war.

Einwirkung von Diäthylsulfat auf die Alkalisalze der Naphtalsäure nach der Methode von A. Werner und W. Seybold. [20])

1 gr naphtalsaures Kalium wurde in 5 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer Spur Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Dann wurde die zwei Molekulen entsprechende Menge = 4,2 gr Diäthylsulfat zugegeben. Nachdem $1^1/_2$ Stunden lang geschüttelt worden war, ohne dass sich eine Reaktion bemerkbar gemacht hätte, trennte sich die Mischung wieder in zwei Schichten, in das am Boden befindliche Diäthylsulfat und die darüber befindliche wässrige Lösung.

Unter Erwärmen auf 50° wurde nun weiter geschüttelt und als auch hierbei keine Reaktion eintrat wurde auf 100° erhitzt und im Schüttelschiessofen eine Stunde lang geschüttelt. Hierbei hatte sich eine grosse

---

[20]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 37, III, 3659 (1904).

Menge einer weissen, flockigen Ausscheidung gebildet. Der Rohrinhalt wurde nun auf dem Wasserbade ca. eine halbe Stunde lang erhitzt, um das überschüssige Diäthylsulfat zu zerstören, dann mit Kalilauge alkalisch gemacht und die flockige Ausscheidung abgesaugt. Letztere war rein weiss und bestand aus 0,65 gr Naphtalsäure (S.-P. $266^1/_2$ bis $267^1/_2{}^0$), also fast quantitativ der Menge des angewandten Kaliumsalzes entsprechend.

Dasselbe Resultat zeigte ein Versuch mit dem Natriumsalze der Naphtalsäure. Da dieses in Wasser schwerer löslich ist als das Kaliumsalz, musste 1 gr in 15 ccm Wasser gelöst werden. Nachdem die Lösung mit einer Spur Natronlauge alkalisch gemacht war, wurde wieder die nötige Menge Diäthylsulfat zugegeben, wobei sofort eine rein weisse, flockige Ausscheidung stattfand. Nach Zerstören des überschüssigen Diäthylsulfats wurde auch hier die dem angewandten Natriumsalz entsprechende Menge Naphtalsäure (0,9 gr) wieder erhalten.

Einwirkung von Bromäthyl auf naphtalsaures Natrium.

3 gr naphtalsaures Natrium wurden mit reichlich 2,5 gr Bromäthyl und 10 gr absolutem Alkohol im Bombenrohr vier Stunden lang auf 120^0 erhitzt.

Beim Öffnen des erkalteten Rohres machte sich durch Geruch Äthyläther bemerkbar und neben den bekannten Nadeln von Naphtalsäureanhydrid hatte sich ein weisser Körper gebildet. Der Rohrinhalt wurde nun mit Wasser herausgespült und filtriert, wobei auf dem Filter 2,2 gr Naphtalsäureanhydrid (S.-P. 266 bis 267^0), also die dem angewandten Natriumsalz entsprechende Menge zurückblieben.

Das Filtrat war möglichst schnell in einen Scheidetrichter gebracht worden, mit Hilfe dessen sich der Äthyläther isolieren liess. Um die Menge des letzteren zu vermehren, wurde der Versuch wiederholt, so dass nun der Äther getrocknet und destilliert werden konnte. Er ging von 34,5 bis 35° über.

Die wässrige Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen noch 2,3 gr Bromnatrium.

Bei einem Versuch ohne Alkohol aber sonst unter den gleichen Bedingungen war der grösste Teil des Natriumsalzes unverändert geblieben. Bei 120° verläuft also die Reaktion zwischen dem Natriumsalze der Naphtalsäure und Bromäthyl nur sehr langsam. Obige Reaktion war im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}COONa\\COONa\end{matrix} + 2\,C_2H_5Br =$$

$$C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_2H_5.O.C_2H_5 + 2\,NaBr$$

Darstellung des Naphtalsäurediäthylesters.

10 gr naphtalsaures Silber wurden mit der gleichen Menge Glaspulver fein verrieben und mit ca. 40 gr Jodäthyl im Bombenrohr bei 100° fünf bis sechs Stunden lang im Schüttelschiessofen langsam geschüttelt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die bräunliche Jodäthyllösung von dem gelben Jodsilber langsam und unter Kühlung der Saugflasche mit Kältemischung, um Verluste an Jodäthyl durch Verdampfen möglichst zu vermeiden, abgesaugt. Dann wurde die Jodäthyllösung

wieder unter Kühlung der Vorlage mit Kältemischung destilliert und so das überschüssige Jodäthyl mit nur sehr geringem Verlust wiedergewonnen.

Die zurückbleibende, dickflüssige, bräunliche Masse erstarrte langsam zu einem strahlig-kristallinischen Kuchen und stellte den Rohester dar.

Dieser konnte bei einem Druck von 19 mm bei 238 bis 239° (Quecksilber ganz im Dampf) unzersetzt destilliert werden. Das Destillat war eine schwach gelbe, dickflüssige, beim Abkühlen langsam schön strahlig-kristallinisch erstarrende Flüssigkeit, während im Kolben eine ganz kleine Menge dunkelbrauner Verunreinigung zurückblieb.

Zur weiteren Reinigung wurde der Ester noch zwei Mal in der Weise umkristallisiert, dass seine alkoholische Lösung bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt und nochmals bis zur Klärung erhitzt wurde. Dann kristallisierte der Ester langsam und fast quantitativ in schönen, rein weissen, glänzenden Blättchen aus. Letztere hatten nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 62,5° (korrigiert 63°).

Der Naphtalsäurediäthylester ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Chlorform, Aceton, Petroläther, Ligroin, Äther, Eisessig, Benzol und kristallisiert nur aus ganz wenig Alkohol oder Ligroin langsam wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit gelber Farbe und stark blauer Fluoreszenz auf. Beim Erhitzen mit Alkalien wird er nur langsam verseift.

Durch Extrahieren des Jodsilbers mit Äther unter Erwärmen und Verdampfen des letzteren konnte noch

eine kleine Menge Ester gewonnen werden. Von den verschiedenen mit kleinen Abänderungen angestellten Versuchen lieferte der soeben beschriebene die beste Ausbeute. 10 gr Silbernaphtalat gaben reichlich 5,5 gr (oder 87,5% der Theorie) reinen Ester. Beim Destillieren und Umkristallisieren waren nur ganz kleine Verluste enstanden. Dagegen war immer eine kleine Menge Silbernaphtalat unverändert geblieben und konnte dem Jodsilber durch Auskochen mit Ammoniak entzogen werden.

Der Ester lieferte folgende Analyse:

0,2716 gr Substanz gaben

0,7019 gr CO_2
0,1449 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$	Gefunden
C = 70,6%	70,5%
H = 6,0%	6,0%
O = 23,4%	—

Versuch, den Naphtalsäurediäthylester partiell zu verseifen.

2 gr Naphtalsäurediäthylester wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der für ein Molekul berechneten Menge = 18 gr alkoholischer $^1/_2$Normal-Kalilauge im Bombenrohr ca. drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres hatte sich in demselben eine weisse, kristallinische Masse aus der alkoholischen Lösung abgeschieden. Letztere wurde alfiltriert und hinterliess nach Abdampfen des Alkohols die Hälfte (= 1 gr) des angewandten Esters (S.-P. 62°).

Der auf dem Filter zurückgebliebene weisse, kristallinische Körper stellte sich als reichlich 1 gr naphtalsaures Kalium dar.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde die alkoholische Lösung des Esters mit der alkoholischen Kalilauge ein paar Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit begann sich langsam naphtalsaures Kalium in flimmernden Blättchen auszuscheiden, während aus der Lösung die Hälfte des angewandten Esters unverändert wieder erhalten wurde.

Eine partielle Verseifung des Naphtalsäurediäthylesters ist also auf diesem Wege nicht möglich.

Versuche, den Naphtalsäurediäthylester mit anderen Estern oder mit Ketonen zu kondensieren.

Kondensationsversuch mit Essigester.

a) Mit zwei Atomen Natrium.

3 gr Naphtalsäurediäthylester wurden in einem mit Rückflusskühler und Chlorkalciumrohre verschlossenem Kölbchen auf dem Wasserbade geschmolzen und die zwei Atomen entsprechende Menge = 0,51 gr Natrium, zu kleinen Stückchen zerschnitten, eingetragen, wobei keine Reaktion eintrat. Natriumdraht musste verworfen werden, da derselbe bei seiner Darstellung zu lange mit der Luft in Berührung und infolgedessen zu feucht war. Unter andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde nun die doppelte Menge = 2 gr des theoretisch erforderlichen Essigesters ganz langsam tropfen-

weise zufliessen gelassen, wobei unter Wasserstoffentwicklung das Natrium sich zu lösen begann und der Kolbeninhalt dunkler wurde. Nach ein paar Stunden liess die Wasserstoffentwicklung nach und wurde daher zur völligen Lösung des Natriums ein paar Mal einige Tropfen frischen absoluten Alkohols zugegeben. Der so erhaltene dunkelbraune Kolbeninhalt war zum grössten Teile dickflüssig, zum kleineren Teile fest und reagierte stark alkalisch. Um den überschüssigen Essigester und Alkohol zu vertreiben, wurde im Paraffinbade langsam bis auf 130° erhitzt. wobei keine sichtbare Veränderung zu bemerken war. Die wieder erkaltete, dicke Masse wurde mit wenig Äther gut durchmischt und ein hierbei ungelöst bleibender gelbbrauner, flockiger Rückstand, eine entstandene Natriumverbindung, von der dunkeln, ätherischen Mutterlauge abgesaugt. Beim weiteren Verdünnen der letzteren mit Äther wurde noch eine kleine Menge der eben genannten Natriumverbindung ausgefällt. Letztere wurde in Wasser gelöst, die braune, wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und schnell mehrmals ausgeäthert.

In der ausgeätherten wässrigen Lösung begannen sich nach einiger Zeit kleine, weisse Nadeln auszuscheiden, welche aus Naphtalsäureanhydrid (S.-P. 266 bis 267°) bestanden.

Die vereinigten braunen, ätherischen Ausschüttelungen gaben mit Eisenchloridlösung eine dunkle Reaktion, deren Folge ein langsam sich absetzender graubrauner Niederschlag, vielleicht ein Ferrisalz, war. Mit wässriger Kupferacetatlösung wurde eine schwache hellgrüne Ausscheidung in schleimigen Flocken erhalten.

Nach Verdampfen des Äthers blieb ein rot-brauner, kristallinischer Rückstand in geringer Menge, welcher, noch ein paar Mal mit Äther ausgewaschen, heller wurde und bei 258° zu schmelzen begann. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Toluol oder aus siedendem Alkohol und nach voraufgegangener Reinigung der Lösungen mit Tierkohle wurden kleine, weisse Nadeln erhalten, welche den genauen Schmelzpunkt des Naphtalsäureanhydrids (267 bis 268°) zeigten. Da die Menge des letzteren nicht ausreichte, eine Analyse auszuführen, wurde der Versuch mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial wiederholt. Die Analyse des so als Resultat des Kondensationsversuches erhaltenen Naphtalsäureanhydrids lieferte folgende Zahlen:

0,1613 gr Substanz gaben
0,4295 gr CO_2
0,0467 gr H_2O

Berechnet für $C_{12}H_6O_3$	Gefunden
C = 72,7%	72,6%
H = 3,1%	3,2%
O = 24,2%	—

Die braune, ätherische Mutterlauge der oben behandelten Natriumverbindung wurde mit etwas mehr Äther verdünnt und dann mit Wasser, welchem etwas Natronlauge zugesetzt war, ausgeschüttelt. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die fast farblose, ätherische Lösung getrocknet und der Äther verdampft, wobei reichlich 2,5 gr schön kristallisierender, unveränderter Naphtalsäurediäthylester (S.-P. 62°) zurückblieben.

Die ausgeätherte, alkalisch-wässrige, dunkelgelbe Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdampfen des getrockneten Ätherauszuges blieb eine kleine Menge gelbbraunen, kristallinischen Rückstandes, welcher noch zu dem anfangs als Produkt des Kondensationsversuches erhaltenen Naphtalsäureanhydrid gehören musste, was nach erfolgter Reinigung durch Umkristallisieren sein Schmelzpunkt von 267 bis 268° bestätigte.

Von 3 gr Naphtalsäurediäthylester war ausgegangen worden. Reichlich 2,5 gr Ester wurden unverändert wieder erhalten, ausserdem fast 0,3 gr Naphtalsäureanhydrid.

b) Mit einem Atom Natrium.

Dieser Versuch schliesst sich in seiner Ausführung, seinem Verlaufe und Resultate ganz dem vorigen Versuche an, nur wurden hier auf 3 gr Naphtalsäurediäthylester 0,26 gr Natrium, das ist die einem Atom entsprechende Menge, angewandt. Auch hier wurde der grösste Teil des Naphtalsäurediäthylesters, nämlich reichlich 2,6 gr, unverändert wieder gewonnen, neben ca. 0,23 gr Naphtalsäureanhydrid.

c) Mit einem Molekul Natriumäthylat nach verschiedenen Methoden.

Zunächst wurde ein Versuch nach der von *L. Claisen*[21]) angewandten Methode ausgeführt. Der Naphtalsäurediäthylester wurde zunächst nur mit dem Natriumäthylat $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, damit sich ein Additionsprodukt beider bilden

[21]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 20, a, 651 (1887).

sollte. Dieses wurde dann mit dem Essigester durchmischt und noch einige Stunden weiter erhitzt. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei den Versuchen mit Natrium. Der Naphtalsäurediäthylester wurde fast quantitativ, nämlich 2,8 bis 2,9 gr, wiedergewonnen.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Natriumäthylat in der zehnfachen Menge absolutem, über Natriumdraht getrockneten Äther suspendiert, dann der Naphtalsäurediäthylester und schliesslich der Essigester zugegeben. Nach achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war keine sichtbare Veränderung eingetreten und die 3 gr Naphtalsäurediäthylester konnten quantitativ wieder isoliert werden.

Schliesslich wurde noch ein Versuch bei höherer Temperatur ausgeführt. Naphtalsäurediäthylester, Natriumäthylat und Essigester wurden in den berechneten Mengen im Bombenrohr erst zwei Stunden auf 130°, dann weitere zwei Stunden auf 160° erhitzt, wobei der Rohrinhalt etwas dunkler wurde. Nach weiterer Behandlung in der von den früheren Versuchen bekannten Weise wurden 2,7 gr Naphtalsäurediäthylester unverändert wieder gewonnen und ausserdem 0,2 gr Naphtalsäureanhydrid erhalten. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 200° beim letzten Versuche hatte auch nur zur Folge, dass eine wenig grössere Menge Ester verseift wurde.

Kondensationsversuche mit Propionsäureäthylester.

Diese Versuche wurden mit Natrium in derselben Weise wie die bisherigen Versuche ausgeführt. Sie verliefen genau so wie die letzteren und wurde auch

bei ihnen der Naphtalsäurediäthylester unverändert wiedergewonnen.

Kondensationsversuche mit Acetophenon.

Auch diese Versuche, bei welchen ebenfalls Natrium zur Verwendung gelangte, wurden so ausgeführt, wie es bei den Versuchen mit Naphtalsäurediäthylester und Essigester geschehen ist. Der Naphtalsäurediäthylester wurde zum grössten Teil unverändert wieder gewonnen, nachdem er vorher durch Destillation im Vakuum vom beigemengten Acetophenon befreit worden war. Ausserdem wurden kleine, von etwas verseiften Ester herrührende Mengen Naphtalsäureanhydrid erhalten.

Chlorierungsversuche der Naphtalsäure.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäure.

3 gr Naphtalsäure wurden mit etwas mehr als der für zwei Molekule berechneten Menge und zwar mit 6 bis 7 gr Phosphorpentachlorid, welches fein zerrieben war, gut durchmischt und am Rückflusskühler im Ölbade bis auf 300° erhitzt. Eine Reaktion fand nicht statt. Die Naphtalsäure, welche schon früher angefangen hatte zu sublimieren, setzte sich im Kolbenhalse als Anhydrid an.

Dasselbe Gemisch von Naphtalsäure und Phosphorpentachlorid wurde nun im Bombenrohr drei Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres war sein Inhalt vollständig schwarz und zu einem grossen Teil flüssig geworden. Der ganze Rohr-

inhalt wurde nun in ein Fraktionierkölbchen gebracht und der Destillation unterworfen. Bei 106 bis 107° destillierte Phosphoroxychlorid über, bei 210° bezog sich der obere kältere Teil des Kölbchens mit einem Hauch eines gelben Sublimats und im Kölbchen blieb eine grosse Menge schwarzen, kohligen Rückstandes. Das gelbe Sublimat reichte nur zu einer Schmelzpunktbestimmung aus, begann bei 229° zu schmelzen und wurde innerhalb der nächsten ca. 15° flüssig.

Bei den folgenden Versuchen wurde nun Naphtalsäure mit Phosphorpentachlorid in den gleichen Mengenverhältnissen auf 200 bezw. 160° erhitzt. In beiden Fällen befand sich noch ein Teil unveränderte Nephtalsäure bezw. Naphtalsäureanhydrid in den Bombenröhren vor, daneben mehr oder weniger Phosphoroxychlorid und schwarzer, kohliger Rückstand.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäure bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid.

3 gr Naphtalsäure wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge = 6,5 gr Phosphorpentachlorid im Mörser gemischt und unter Zusatz von 5 gr Phosphoroxychlorid vier bis fünf Stunden lang im Bombenrohr auf 150 bis 160° erhitzt. Die Temperatur konnte nicht weiter erhöht werden, da bei früheren Versuchen schon bei 170 bis 180° Verkohlung eingetreten war. In dem erkalteten Bombenrohre, dessen Inhalt ganz flüssig und dunkelgelb geworden war, schieden sich beim längeren Stehen einige kleine, gelbe Kristalle aus, welche bei ihrer geringen Menge eine Untersuchung nicht erlaubten. Der Rohrinhalt wurde nun der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei nur wenig Phos-

phoroxychlorid überging, während die im Kolben zurückbleibende, dickliche Flüssigkeit auch bei höheren Temperaturen nicht zum Überdestillieren zu bringen war.

Es wurde nun eine Probe des Kolbeninhaltes mit Benzol und Wasser, eine andere Probe mit Chloroform und Wasser geschüttelt. In beiden Fällen fand Ausscheidung kleiner, schmutziggelber Nadeln in grosser Menge statt, welche nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 266 bis 267° schmolzen, also aus Naphtalsäureanhydrid bestanden. Der ganze Rest des Kolbeninhaltes wurde nun mit Eiswasser abgekühlt, wobei eine grosse Menge gelblicher Substanz auskristallisierte, welche sich bei der Untersuchung als Naphtalsäureanhydrid darstellte.

Die oben genannte nicht destillierbare, dickliche Flüssigkeit schien eine Verbindung von Naphtalsäure oder deren Anhydrid mit Phosphoroxychlorid zu sein. Beim Aufbewahren unter Ausschluss von Feuchtigkeit wurde sie dünnflüssiger unter Ausscheidung eines gelblichen Niederschlags. Wie der Versuch zeigte, war sie in Naphtalsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid zerfallen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäureanhydrid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäureanhydrid sowohl für sich als auch bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid führte zu ganz denselben Resultaten wie die bisherigen Versuche. Auch bei diesen Versuchen konnte von einem Chlorierungsprodukt der Naphtalsäure nicht die Spur bemerkt werden.

Die Versuche der Einwirkung von überschüssigem

Phosphoroxychlorid auf naphtalsaures Natrium

und der Einwirkung von zwei Molekulen

Phosphorpentachlorid auf Naphtalsäurediäthylester

lieferten ebenfalls nur die den angewandten Ausgangsmaterialien entsprechenden Mengen Naphtalsäureanhydrid.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Naphtalsäure nach der Methode von H. Meyer.[22])

3 gr Naphtalsäure wurden in 20 gr Thionylchlorid unter Erwärmen gelöst und die Lösung im Kölbchen am Rückflusskühler einige Stunden gekocht, wobei Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd entwichen. Beim Erkalten schied sich dann Naphtalsäureanhydrid in kleinen, nicht ganz weissen Nadeln (S.-P. 266 bis 267°) aus und wurde nach Abdestillieren des Thionylchlorids quantitativ wieder gewonnen.

Dasselbe Resultat hatten einige Versuche, bei welchen Naphtalsäure mit einem Überschuss von Thionylchlorid im Bombenrohr fünf Stunden lang auf Temperaturen bis zu 200° erhitzt wurde. An diesem Ergebnis änderte auch die Gegenwart von Aluminiumchlorid als Halogenüberträger nichts.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Naphtalsäureanhydrid.

3 gr Naphtalsäureanhydrid wurden mit 9 gr Sulfurylchlorid im Bombenrohr vier Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres entwichen unter grossem Druck und in grosser Menge Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Vom Sulfurylchlorid

---

[22]) Wiener Monatsh. f. Chemie 22, 415, (1902).

blieb meistens fast nichts im Rohr zurück. Das schwach gelbe Reaktionsprodukt wurde durch Auflösen mit Chloroform oder Benzol aus dem Rohre entfernt und mit Petroläther aus diesen Lösungen in schwach gelben Flocken wieder ausgefällt. Letztere wurden abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und zwei Mal aus viel siedendem Ligroin vom Siedepunkt 100 bis 140° umkristallisert, was ohne nennenswerte Verluste vor sich ging. Der Körper schied sich an den Wandungen der Bechergläser in gelben, zu Häufchen vereinigten Kriställchen aus, welche zur Entfernung des hochsiedenden Ligroins mit Petroläther ausgekocht wurden. Diese Kriställchen hatten dann den scharfen Schmelzpunkt 140,5 bis 141° (korrigiert 143 bis 143,5°). In grossen Mengen stark verdünnter Alkalien war der Körper beim Erwärmen löslich und konnte mit Mineralsäuren in fast weissen Flocken wieder ausgefällt werden. Letztere waren stark chlorhaltig, was zu der Annahme berechtigte, dass es sich hier um ein im Kern gechlortes Naphtalsäureanhydrid handelte. Allerdings lag kein einheitliches Produkt vor, sondern ein Gemisch von Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

I. 0,1875 gr Substanz gaben 0,28619 gr AgCl

II. 0,2657 gr Substanz gaben 0,40459 gr AgCl

III. 0,3052 gr Substanz gaben
0,5178 gr CO_2
0,0298 gr H_2O

IV. 0,2868 gr Substanz gaben
0,4859 gr CO_2
0,0298 gr H_2O

	Gefunden			
C =	—	—	46,3%	46,2%
H =	—	—	1,1%	1,2%
Cl =	37,7%	37,6%	—	—

	Berechnet für $C_{12}H_3O_3Cl_3$	für $C_{12}H_2O_3Cl_4$
C =	47,8%	42,9%
H =	1,0%	0,6%
O =	15,9%	14,3%
Cl =	35,3%	42,2%

Bei den weiteren Versuchen wurde nun Naphtalsäureanhydrid einerseits mit grösseren Mengen Sulfurylchlorid und während längerer Zeit auf 200° erhitzt, andererseits wurde die Temperatur bis schliesslich auf 280° gesteigert. Der Inhalt der Bombenröhren hatte meistens ein kristallinisches Aussehen angenommen, konnte aus siedendem Benzol oder Eisessig in kleinen, gelblichen bis fast weissen Nadeln oder schillernden, gelblich-weissen Blättchen erhalten werden und zeigte die verschiedensten Schmelzpunkte bis hinauf zu 218 bis 219°.

In einem Falle wurde ein Körper erhalten, welcher bei 231 bis 232° (korrigiert 236,5 bis 237,5°) schmolz, aus siedendem Eisessig in silberweissen, schillernden Blättchen und aus sehr wenig Benzol in dicken, weissen Prismen auskristallisierte. Am besten zum Umkristallisieren geeignet war ein Gemisch von einem Teil Benzol und zwei Teilen Eisessig, aus welchem der Körper ebenfalls in Blättchen auskristallisierte. Dieselben wurden längere Zeit über Paraffin und Natronkalk im Vakuumexsiccator aufbewahrt und lieferten dann folgende Analysen.

I. 0,1749 gr Substanz gaben 0,29919 gr AgCl
II. 0,1578 gr Substanz gaben 0,27039 gr AgCl
III. 0,2139 gr Substanz gaben
0,3346 gr CO_2
0,0184 gr H_2O
IV. 0,2079 gr Substanz gaben
0,3241 gr CO_2
0,0175 gr H_2O

	Gefunden			
C=	—	—	42,7%	42,5%
H=	—	—	1,0%	0,9%
Cl=	42,3%	42,4%	—	—

Berechnet für $C_{12}H_2O_3Cl_4$
C= 42,9%
H= 0,6%
O= 14,3%
Cl= 42,2%

In diesem einen Falle hatte sich also vierfach gechlortes Naphtalsäureanhydrid gebildet, während in allen übrigen Fällen Gemische von Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid in wechselnden Verhältnissen vorliegen mussten. Der Anteil an Tetrachlorid hatte bei längerem oder wiederholtem Erhitzen anscheinend zugenommen, während eine höhere Temperatur als 200° ohne Einfluss zu sein schien.

Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid sind schon früher von *L. Francesconi* und *G. Bargellini*[23]) durch intensive Chlorierung, z. B. auf folgende Weise, dargestellt worden.

---

[23]) Gazzetta Chimica Italiana 32 (2), 82, (1902).

20 gr Naphtalsäureanhydrid wurden in einem kalten Gemisch von 50 gr rauchender und 50 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In diese Lösung wurde, nachdem 2 gr gepulvertes Jod hinzugefügt waren, trocknes Chlor erst sieben Stunden lang bei 50 bis 70°, dann fünf Stunden lang bei allmählicher Erhöhung der Temperatur bis auf 180 bis 200° eingeleitet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein Gemisch von wenig Tri- und vorwiegend Tetrachlornaphtalsäureanhydrid ausschied, welches durch Behandlung mit Salpetersäure getrennt wurde. Die Tetraverbindung war zum grösseren Teil in Salpetersäure unlöslich, während die Triverbindung nicht frei von Tetraverbindung erhalten wurde. Sie kristallisierten das Chlornaphtalsäureanhydrid aus Benzol um und erhielten es so in dicken, weissen Prismen vom Schmelzpunkte 235 bis 236°.

Der oben als gefunden angegebene Schmelzpunkt stimmte also annähernd mit dem von *Francesconi* und *Bargellini* angegebenen überein.

Es wurden nun mehrere vergebliche Versuche gemacht, das Tetrachlornaphtalsäureanhydrid durch Erhitzen von Naphtalsäureanhydrid mit Sulfurylchlorid wieder zu erhalten. So liess sich die einmalige, zufällige Bildung von Tetrachlorid nur dadurch erklären, dass Spuren einer katalytisch wirkenden Substanz halogenübertragend gewirkt haben könnten. Bei den weiteren Versuchen wurden daher Halogenüberträger zu Hilfe genommen. Gepulvertes Jod und sublimiertes Eisenchlorid erwiesen sich als unbrauchbar, dagegen hatte Aluminiumchlorid, wenigstens vorübergehend, den gewünschten Erfolg.

3 gr Naphtalsäureanhydrid wurden mit 10 gr Sulfurylchlorid und 0,3 gr fein gepulvertem Aluminiumchlorid 10 bis 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres entwichen in grosser Menge und unter starkem Druck Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd und der Inhalt war gelb und kristallinisch geworden. Eine kleine Menge Sulfurylchlorid, welche sich noch im Rohre befand, wurde verjagd, hätte aber beim Arbeiten mit grösseren Mengen durch Abdestillieren wieder gewonnen werden können. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit heissem Benzol aus dem Rohre gelöst, vom Aluminiumchlorid alfiltriert und mit Petroläther in gelben Flocken wieder ausgefällt. Dieselben wurden abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und zweimal aus einem heissen Gemisch von einem Teil Benzol und zwei Teilen Eisessig umkristallisiert, nachdem vor der ersten Kristallisation die Lösung noch durch Aufkochen mit Tierkohle gereinigt worden war. Die silberweissen, schillernden Blättchen hatten den Schmelzpunkt 231 bis 232° (korrigiert 236,5 bis 237,5°), stimmten also mit dem das erste Mal durch Zufall erhaltenen Tetrachlorid überein.

Leider versagte die Methode bei weiteren Versuchen mit einer Ausnahme wieder vollständig, indem sich immer nur niedriger schmelzende Gemische von Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid bildeten.

Vergeblich war auch der Versuch, das früher erhaltene Gemisch von Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid nach dem oben angeführten Chlorierungsverfahren für Naphtalsäureanhydrid von *Francesconi* und *Bargellini* weiter zu chlorieren. Das Gemisch nahm bei dieser intensiven Chlorierungsmethode kein Chlor

auf und wurde mit fast unverändertem Schmelzpunkt wieder erhalten. Übrigens hatten *Francesconi* und *Bargellini* bei dieser Methode, wie schon oben erwähnt, auch keine reine Tetraverbindung erhalten.

In der allerdings vergeblichen Erwartung, genügend Material zu erhalten, war noch geplant, die Einwirkung von Alkohol auf diese gechlorten Naphtalsäureanhydride zu untersuchen, denn bei einem gleich noch zu beschreibendem Versuch hatte sich gezeigt, dass hierbei wohldefinierte neue Verbindungen entstehen.

Das oben beschriebene Gemisch von Tri- und Tetrachlornaphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 140,5 bis 141° wurde mit einem Überschuss von absolutem Alkohol im Bombenrohr drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Wiedererkalten des Rohres befand sich in demselben eine klare, gelbe Flüssigkeit. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols blieb ein dickflüssiger, nur langsam fest werdender Rückstand, welcher bei einem Druck von 19 mm bei 290° unzersetzt und unter Hinterlassung eines kleinen, dunklen Rückstandes destillierte. Das gelbe, schnell erstarrende Destillat konnte aus viel siedendem Ligroin vom Siedepunkt 100 bis 140° zwei Mal umkristallisiert werden, wobei es in zu Drusen vereinigten, gelben Kriställchen erhalten wurde. Nachdem diese zur Entfernung des hochsiedenden Logroins mit Petroläther ausgekocht worden waren, zeigten sie den Schmelzpunkt 132,5°. Aus den genau übereinstimmenden Analysen ging eine Abnahme an Chlor und eine Zunahme an Kohlenstoff und Wasserstoff hervor. Bei dem nicht einheitlichen Ausgangsmaterial konnte natürlich auch dieser Körper nicht einheitlich sein, obwohl er ein Ester zu sein scheint.

I. 0,2221 gr Substanz gaben 0,27669 gr AgCl
II. 0,3355 gr Substanz gaben 0,41699 gr AgCl
III. 0,3093 gr Substanz gaben
0,5796 gr CO_2
0,0403 gr H_2O
IV. 0,1974 gr Substanz gaben
0,3703 gr CO_2
0,0275 gr H_2O

	Gefunden			
C=	—	—	51,1%	51,2%
H=	=	—	1,5%	1,6%
Cl=	30,8%	30,7%	—	—

	Berechnet für $C_{14}H_9O_4Cl_3$	— für $C_{14}H_8O_4Cl_4$
C=	48,4%	44,0%
H=	2,6%	2,1%
O=	18,4%	16,8%
Cl=	30,6%	37,1%

Darstellungsversuche von Reduktionsprodukten des Naphtalsäureanhydrids, insbesondere von Naphtalid.

Reduktion des Naphtalsäureanhydrids.

Nach der Methode von *J. Wislicenus*[24]) wurden 20 gr Naphtalsäureanhydrid in 500 gr Eisessig gelöst, wozu letzterer erhitzt werden musste. Dann wurden unter beständigem Erhitzen auf dem Wasserbade 60 gr Zinkstaub in kleinen Portionen in die klare, fast farb-

[24]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 17, II, 2187, (1884).

lose Lösung unter andauerndem Umschütteln eingetragen. Der Zinkstaub war vorher einige Minuten mit verdünnter Salzsäure digeriert, dann gut ausgewaschen und getrocknet worden. Anfangs ging der Zinkstaub unter starker Erhitzung der Flüssigkeit und ohne dass Wasserstoffentwicklung zu bemerken war, schnell in Lösung, was später mehr und mehr nachliess, bis schliesslich ein Teil des Zinkstaubes sich ungelöst am Boden absetzte. Nun begann auch Wasserstoff in Blasen zu entweichen und an den Wänden des Kolbens setzte sich eine ganz geringe Menge sehr kleiner, gelblicher Kristalle an. Die Flüssigkeit hatte sich gleich nach der ersten Portion Zinkstaub dunkler gefärbt und war zum Schluss der Reduktion schwarzbraun. Nachdem noch einige Zeit erhitzt worden war, wurde die heisse Eisessiglösung von dem am Boden des Kolbens sitzenden Schlamm schnell abgesaugt und letzterer mit Eisessig nachgewaschen.

Der auf dem Filter gebliebene Schlamm war eine dunkle Masse, welche mit kleinen Kristallen von essigsaurem Zink durchsetzt war. Um dieselbe vom Zink zu befreien, wurde sie mit Salzsäure behandelt, wobei ersteres mit lebhafter Wasserstoffentwicklung in Lösung ging. Der ungelöste Rückstand wurde durch Absaugen und gutes Auswaschen mit Wasser von der Zinklösung befreit und stellte eine unter dem Mikroskop äusserst fein kristallinische, dunkelrotbraune, nach dem Trocknen etwas hellere Masse (7 gr) dar. Dieselbe war in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Phenol und Naphtalin beim Erhitzen nur zum Teil mit dunkelbrauner Farbe löslich und kristallisierte aus keiner dieser Lösungen wieder aus. Völlig löslich war sie in konzentrierter Schwefelsäure, woraus sie mit Wasser

wieder ausgefällt werden konnte. Auch von Natriumkarbonatlösung, Ammoniak und Alkalilaugen wurde sie beim Erwärmen mit schwarzbrauner Farbe leicht gelöst und konnte aus diesen Lösungen mit Mineralsäuren in Flocken wieder ausgefällt werden. Bei einer Temperatur von 290° im Schmelzpunktapparat blieb diese Substanz unverändert.

Zur weiteren Reinigung dieser wahrscheinlich nicht einheitlichen Substanz oder vielmehr zur eventuellen Trennung der diese zusammensetzenden Reduktionsprodukte wurde nun die ganze Masse im Soxhlet-Apparat mit absolutem Alkohol extrahiert, bis derselbe farblos abfloss.

Die so erhaltene dunkelgelbe, alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft, wobei ein dunkelgelber, klebriger Rückstand (1,1 gr) zurückblieb. Ein einheitlicher Körper konnte hieraus nicht erhalten werden, sondern nur eine hellbraune, amorphe Substanz, welche sich nicht umkristallisieren liess, bei 110° zu sintern begann und bei ungefähr 170° unter Zersetzung flüssig wurde.

Im Extraktionsapparat waren reichlich 5,5 gr eines nach dem Trocknen ockergelben Körpers zurückgeblieben. Derselbe enthielt Zink und auch Chlor, welche ein Zinksalz oder vielleicht ein Chlorzinkdoppelsalz vermuten liessen.

Ein Teil dieses ockergelben Körpers wurde mit verdünnter Natronlauge gekocht, worin er klar löslich war. Aus seiner heissen Lösung in wenig konzentrierter Natronlauge kristallisierten beim Erkalten gelbe Nädelchen aus, welche aber wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnten. Wurde die

alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so fielen gelbbraune Flocken aus, welche abgesaugt und ausgewaschen wurden. Getrocknet und zerrieben stellten sie eine reichliche Menge chokoladenbraunes Pulver dar, welches bei 280° nocht nicht schmolz. Nach einer weiteren Reinigung durch Kochen der alkalischen Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit Säure wurde die Substanz in der äusserlich alten Beschaffenheit wieder erhalten. Beim Veraschen einer Probe blieben nur noch Spuren eines zinkhaltigen Rückstandes.

Aus dem Eisessigfiltrat vom zinkhaltigen Schlamm fielen auf Zusatz von viel Wasser ockergelbe Flocken in grosser Menge aus, welche nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen im Exsiccator zerrieben ein graubraunes Pulver darstellten (3,5 gr). Dasselbe war nur teilweise löslich in heissem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol. In Alkalien und Natriumkarbonatlösung löste er sich beim Erwärmen völlig auf und fiel beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren in ockergelben Flocken wieder aus. Bei zirka 210° begann er zu sintern und wurde bei 240° unter Zersetzung flüssig. Der Körper wurde zur Reinigung und weiteren Trennung im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis letzterer farblos ablief. Die stark dunkelgelbe alkoholische Lösung, aus welcher sich schon während des Extrahierens ein gelbbrauner Körper an den Wandungen des Kolbens abgesetzt hatte, wurde zur Trockne abgedampft, worauf fast 3 gr eines amorphen, gelbbraunen. bei 280° noch nicht schmelzenden Körpers zurückblieben. In siedendem Eisessig war er bis auf auf einen kleinen Rückstand löslich und schied sich

aus einer heiss gesättigten Lösung zu einem allerdings nur recht kleinen Teil in ganz kleinen, harten, schwarzen Kristallen aus. Dieselben konnten nicht in grösserer Menge erhalten werden und schmolzen bei 280° noch nicht. Von ihrer Untersuchung musste daher abgesehen werden. Aus der Eisessigmutterlauge wurde nun durch Ausfällen mit viel Wasser der oben genannte amorphe Körper wieder erhalten, welcher nach dem Trocknen als voluminöses, gelbbraunes Pulver analysiert wurde.

0,1661 gr Substanz gaben 0,4140 gr CO_2,
0,0669 gr H_2O.

Gefunden:
C = 68,0%, H = 4,5%

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in verdünnter Natronlauge gelöst, die dunkelbraune Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Körper fiel jetzt in dunkelbraunen Flocken aus, welche nach dem Trocknen im Exsiccator ein graubraunes Pulver darstellten und auf dem Platinbleche ohne Rückstand verbrannten. Sie begannen bei zirka 235° zu sintern und bei 250° unter Zersetzung zu schmelzen. Eine Analyse lieferte jetzt folgendes Resultat:

0,2565 gr Substanz gaben 0,6346 gr CO_2,
0,0859 gr H_2O.

Gefunden:
C = 67,5%, H = 3,8%.

Die den Verhältniszahlen entsprechende Formel würde dann $C_{25}H_{17}O_8$ resp. ungefähr $C_{12}H_8O_4$, der Zusammensetzung der Naphtalsäure, entsprechen.

	Berechnet	
	für $C_{25}H_{17}O_8$	für $C_{12}H_8O_4$
C =	67,4%	66,7%
H =	3,8%	3,7%
O =	28,8%	29,6%

Der im Extraktionsapparat zurückgebliebene Rückstand konnte wiederum nur durch wiederholtes Ausfällen aus seinen alkalischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt werden. Er fiel in hellbraunen Flocken aus und bildete schliesslich getrocknet ein amorphes, graubraunes Pulver, welches bei 280° noch nicht shhmolz.

Der früher mit Wasser stark verdünnten Eisessiglösung vom Zinkschlamm konnte nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat durch Ausschütteln mit Äther eine gelbbraune Schmiere in kleiner Menge entzogen werden, deren ätherische Lösung im auffallenden Lichte intensiv grün fluoreszierte.

Aus der ausgeätherten, schwarzbraunen Flüssigkeit wurde zunächst durch Eindampfen das Natriumacetat entfernt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch eine Ausscheidung von zinkhaltigen, dunkelchokoladenbraunen Flocken erhalten wurde. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wurden sie vom Zink befreit. Im trocknen Zustande stellten sie schliesslich ein amorphes, rötlichbraunes Pulver dar, welches bei 195° zu sintern begann und bei 210° unter Zersetzung schmolz.

Die bei dieser Reduktion erhaltenen Substanzen waren also sämtlich amorph und konnten in keiner Weise kristallinisch erhalten werden. Ihr unscharfer

Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt, ihre braune Farbe deutete darauf hin, dass sehr unreine Substanzen vorlagen.

Reduktionsversuche mit Naphtalimid.

Naphtalimid ist zuerst von *A. Behr* und *W. A. van Dorp*[25]) durch Kochen von Naphtalsäureanhydrid mit konzentrierter Ammoniaklösung dargestellt worden. Nach ihren Angaben lag der Schmelzpunkt des in Prismen kristallisierten Naphtalimids über 280°.

Bei vorliegender Arbeit wurde Naphtalimid nach den Angaben von *G. F. Jaubert*[26]) aus Naphtalsäureanhydrid und konzentrierter Ammoniakläsung dargestellt und so in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) oder aus Eisessig wurde es in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 298° schmolzen. *Jaubert* gibt den Schmelzpunkt des umkristallisierten und sublimierten Imids bei 300° an.

Eine Reduktion des Naphtalimids mit Zinn und Salzsäure, wie sie von *C. Graebe*[27]) beim Phtalimid ausgeführt worden ist, liess sich nicht erreichen. Es wurde deshalb Natrium in Amylalkohollösung angewandt.

5 gr fein zerriebenes Naphtalimid wurden in einem Kolben von einem halben Liter Inhalt, dessen Boden vorsichtshalber mit etwas gewaschenem, groben Sand bedeckt war, mit 150 gr Amylalkohol auf dem Sandbade und am Rückflusskühler zum Sieden gebracht,

---

[25]) Annalen der Chemie 172, 270, (1874).
[26]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 28, I, 360, (1895).
[27]) Annalen der Chemie 247, 291, (1888).

wobei das Imid fast völlig in Lösung ging. Dann wurde in den siedenden Kolbeninhalt innerhalb einer halben Stunde die doppelte Menge des theoretisch erforderlichen = 2,3 bis 2,4 gr Natrium in Stücken eingetragen. Der Kolbeninhalt wurde anfangs vorübergehend rot und schliesslich ganz schwarz, während das Natrium unter heftiger Wasserstoffentwicklung in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und da sich alle organische Substanz in Lösung befand vom Sande abfiltriert. Im Scheidetrichter war keine Trennung der amylalkoholischen Lösung möglich, auch nicht auf Zusatz von Äther, sodass der Amylalkohol mit Wasserdampf überdestilliert werden musste. Die schwarzbraune, alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch unter Entwicklung eines widerlichen Geruches, ähnlich dem der Kapronsäure, hellbraune Flocken in grosser Menge ausfielen. Dieselben wurden durch Absaugen von der gelben Mutterlauge getrennt und über Schwefelsäure getrocknet. Aus heissem Eisessig und konzentrierter Salpetersäure konnten sie umkristallisiert werden. Nach öfterem Aufkochen ihrer anfangs dunkelbraunen Eisessiglösung mit Tierkohle wurden sie schliesslich in fast weissen, kleinen Nädelchen erhalten, welche von 297 bis 298° schmolzen. Eine Analyse lieferte die für Naphtalimid berechneten Werte.

I. 0,1438 gr Substanz gaben

0,3855 gr CO_2

0,0476 gr H_2O

II. 0,1408 gr Substanz gaben bei 21°C und 748 mm B 9 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_7O_2N$	Gefunden I	Gefunden II
C = 73,0%	73,1%	—
H = 3,6%	3,7%	—
N = 7,1%	—	7,2%
O = 16,3%	—	—

Es war also bei dieser Reduktion ein grosser Teil des Naphtalimids, zirka 65%, unverändert geblieben. Die entstandenen, wahrscheinlich sehr komplizierten Reduktionsprodukte, unter welchen sich wie bei der Reduktion des Naphtalsäureanhydrids eine in ätherischer Lösung intensiv grün fluoreszierende Substanz befand, konnten nicht gefasst werden.

II.

Synthesen mit Para- und Ortho-xylylencyanid.

Darstellung des Paraxylylencyanids. Paraxylylendiäthyläther.

Das p-Xylylencyanid wurde zuerst von *R. Biedermann*[28]) dargestellt. Er brachte p-Xylylenbromid mit zwei Molekulen Cyankalium in alkoholischer Lösung zusammen und erhielt so neben einer grösseren Menge unlöslicher, amorpher Substanz, welche er für ein polymeres Cyanid ansprach, eine kleine Menge Xylylencyanid, welches ohne weitere Reinigung bei 88—90° schmolz.

---

[28]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 5, 703, (1872).

Einige Jahre später stellte *L. Klippert*[29]) das p-Xylylencyanid aus dem p-Xylylenchlorid dar, indem er letzteres mit Cyankalium in alkoholischer Lösung kochte. *Klippert* erhielt das p-Xylylenchlorid als Nebenprodukt bei der Darstellung des Xylylchlorids aus künstlichem Xylol. Den Schmelzpunkt seines reinen, umkristallisierten Cyanids fand *Klippert* bei 98°, machte aber keine Angaben über die erhaltenen Ausbeuten.

Eingehender beschreibt *J. L. Kipping*[30]) seine Darstellung des p-Xylylencyanids und von dieser Methode wurde auch bei vorliegender Arbeit ausgegangen. *Kipping* stellte das Cyanid aus dem Bromid dar und erhielt es aus Äther umkristallisiert in langen, dreiseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 96°. Die Ausbeuten betrugen im günstigsten Falle 50% der Theorie, da alle Versuche, die Methode zu verbessern, ohne Erfolg geblieben waren.

Gleich der erste Versuch bestätigte diese Angaben *Kippings* und die Unvollkommenheit dieser Methode.

Eine Lösung von 30 gr p-Xylylenbromid in zirka 400 ccm heissem Alkohol wurde mit einer Lösung von 16 gr Cyankalium (99%ig) in 18 bis 20 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Eingiessen der Cyankaliumlösung schied sich dasselbe fein verteilt aus. Nach kurzer Zeit begann sich der Kolbeninhalt schwach gelb zu färben und Bromkalium schied sich aus. Nach fünfstündigem Kochen wurde der Alkohol aus dem dunkelgelben Reaktionsgemisch abdestilliert und der

---

[29]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 9 b, 1767, (1876).
[30]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 21 a, 43, (1888).

zum Teil bräunliche Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei blieb ein grosser Klumpen einer braunen, schmierigen Masse ungelöst und die wässrige Lösung war dunkelgelb gefärbt. Beim Ausäthern ging alles bis auf wenige braune Flocken in Lösung. Die dunkelgelbe, ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther dann abdestilliert. Hierbei blieb eine hellbraune, dicke Flüssigkeit (17 gr) zurück, in welcher sich beim Abkühlen mit Eis nach einiger Zeit Kristalle auszuscheiden begannen. Dieselben wurden gut abgesaugt und durch Kochen ihrer gelben Lösung in viel siedendem Äther mit Tierkohle gereinigt. Beim langsamen Verdampfen der nun farblosen Ätserlösung begannen sich rein weisse Nadeln auszuscheiden, welche kurz bevor der Äther ganz verdampft war, abgesaugt wurden (1,6 gr) und den Schmelzpunkt 96 bis 96,5° (korrigiert 97 bis 97,5°) zeigten. Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge blieb ein dickflüssiger, farbloser Rückstand (0,8 gr), welcher sich beim Abkühlen nicht veränderte. Die Ausbeute an Cyanid betrug also nur 9% der Theorie, nach welcher 17,7 gr erhalten werden sollten. Bei Wiederholungen dieses Versuches konnte die Ausbeute nur bis zu 20% der Theorie im besten Falle gesteigert werden.

Diese Darstellungsmethode wurde nun vielfach abgeändert, wobei sich herausstellte, dass das Weglassen des Wassers die Ausbeute noch weiter herunterdrückte, dagegen eine starke Verdünnung mit Alkohol günstig war. Auch die Anwendung des Cyansilbers an Stelle von Cyankalium führte nur zu einem flüssigen Reaktionsprodukt.

2 gr Xylylenbromid wurden mit der theoretischen Menge = 2,6 gr Cyansilber, welches mit der gleichen Menge Glaspulver zwecks feinerer Verteilung verrieben worden war, und soviel Alkohol, als zur Bildung eines dünnflüssigen Breies nötig war, im Bombenrohre unter beständigem Schütteln im Schüttelschiessofen fünf Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die farblose, alkoholische Lösung vom gelben Bromsilber abgesaugt und der Alkohol verdampft. Es blieb auch hier wieder ein flüssiger Körper (1,8 gr) zurück, ausserdem 0,2 gr Cyansilber. Dieses Resultat blieb von Änderungen der Temperatur und der Schüttelzeit unbeeinflusst.

Die weiteren Versuche wurden nun wieder mit Cyankalium ausgeführt und es wurde ein weiterer Vorteil darin gefunden, dass das Bromid nach und nach in kleinen Portionen in die Cyankaliumlösung eingetragen wurde. Es empfiehlt sich nun wie folgt zu verfahren:

8 gr Cyankalium wurden in 12 gr Wasser gelöst und mit 300 ccm Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine alkoholische, dünnbreiige Aufschlämmung[31]) von 10 gr sehr fein zerriebenem p-Xylylenbromid in kleinen Portionen im Verlaufe von $1^1/_2$ Stunden eingetragen. Der Kolbeninhalt blieb fast vollständig farblos. Es wurde nun die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Kolbenrückstand mit viel Wasser versetzt, wobei eine stark milchige Trübung entstand. Beim zweimaligen Ausschütteln mit Äther ging bis auf eine ganz kleine Menge schmutzig weisser Flocken alles in Lösung.

---

[31]) Das p-Xylylenbromid ist in Alkohol schwer löslich.

Um das Cyanid gleich aus dieser Lösung, welche nur ganz schwach gelb gefärbt war, möglichst rein zu erhalten, wurde dieselbe mit wenig Tierkohle gekocht. Beim Verdampfen der nun ganz farblosen Ätherlösung schied sich das Cyanid schön kristallinisch in einer Menge von 4,5 gr oder 75% der Theorie aus. Nach dem der Äther ganz verdampft war, blieb wieder ein flüssiger, dieses Mal ganz farbloser Rückstand, in welchem sich nach und nach noch etwas Cyanid ausschied und die Ausbeute auf über 80° der Theorie erhöhte.

Wie schon oben erwähnt, wurde namentlich bei den ersten Versuchen ein flüssiges Nebenprodukt erhalten, dessen Menge besonders gross war, wenn nur Alkohol als Lösungsmittel angewendet worden war. Es war meistens mehr oder weniger braun gefärbt, dickflüssig und hatte einen angenehmen Geruch. Durch Destillation bei einem Druck von 15 mm wurde unter andauerndem Steigen des Siedepunktes eine farblose Flüssigkeit erhalten, aus welcher beim längeren Stehen p-Xylylencyanid in kleinen Kristallen langsam und unvollständig auskristallisierte. Auch durch fraktionierte Destillation liess sich nichts erreichen, wohl aber durch Destillation mit Wasserdampf. Auf diese Weise wurde frei von Cyanid eine farblose, ölige Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Druck von 734 mm zwischen 251 und 252,5° glatt destillierte. Sie war frei von Stickstoff, hatte einen angenehmen Geruch und lieferte analysiert folgende Zahlen:

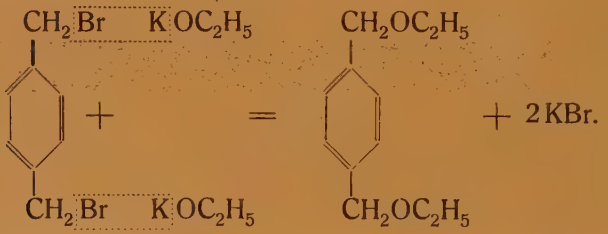
0,1843 gr Substanz gaben

0,5001 gr CO_2
0,1508 gr H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2$	Gefunden
C = 74,2%	74,0%
H = 9,3%	9,2%
O = 16,5%	—

Die den Verhältniszahlen entsprechende Formel $C_{12}H_{18}O_2$ kommt dem p-Xylylendiäthyläther zu, für welchem sich die schon oben angegebenen Wert berechnen.

Seine Entstehung beim Kochen von alkoholischer Cyankaliumlösung mit p-Xylylenbromid bei Mangel oder gänzlichem Fehlen von Wasser kann nur so erklärt werden, dass die Cyankaliumlösung in diesem Fall wie eine alkoholische Lösung von Kalium in folgendem Sinne wirkt:[32])



und auf diese Weise der p-Xylylendiäthyläther entsteht.

---

[32]) Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dass sich bei der Reaktion auch der Körper

bildet, aber es ist dieses Derivat nicht weiter untersucht worden

Dies wurde auch durch direkte Synthese erwiesen, indem etwas p-Xylylenbromid mit der berechneten Menge Kaliumäthylat in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde lang gekocht wurde. Hierbei wurde derselbe Körper in fast theoretischer Ausbeute erhalten.

Der p-Xylylendiäthyläther geht beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure in das p-Xylylenchlorid über. Dasselbe wurde durch Umkristallisieren aus wenig heissem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, welche einen angenehmen, aromatischen Geruch hatten und von 98 bis 98,5° (korrigiert 99 bis 99,5°) schmolzen. Sie lieferten folgende Analysen:

I. 0,2395 gr Substanz gaben
0,4813 gr CO_2
0,1022 gr H_2O

II. 0,2180 gr Substanz gaben
0,3549 gr AgCl

Berechnet für $C_8H_8Cl_2$	Gefunden I.	II.
C = 54,9%	54,8%	—
H = 4,6%	4,8%	—
Cl = 40,5%	—	40,3%

Das p-Xylylenchlorid [33]) ist schon wiederholt durch Chlorieren von p-Xylol, z. B. mit Phosphorpentachlorid, oder durch Destillation von Xylylenalkohol mit Salzsäure dargestellt worden.

Kondensation von Paraxylylencyanid mit zwei Mol. Äthylnitrat-Spaltungsversuche des Kondensationsproduktes.

Durch verschiedene Vorversuche wurden die für diese Kondensation günstigsten Bedingungen ausfindig

---

[33]) Beilstein, III. Aufl. II. Bd. 53.

gemacht und schliesslich in folgender Weise verfahren:

Die zwei Atomen entsprechende Menge Natrium = 3 gr wurden in 50 gr absolutem Alkohol gelöst. Gleichzeitig wurde die einem Molekul entsprechende Menge p-Xylylencyanid = 10 gr in einer Mischung von 30 gr Alkohol und 30 gr Benzol unter Erwärmen gelöst, die zwei Molekulen entsprechende Menge Äthylnitrat = 11,7 gr hinzugegeben und diese zirka 35° warme Lösung auf einmal zu obigem Natriumäthylat gegossen. Die Mischung färbte sich sofort schön dunkelblaugrün, erwärmte sich ein wenig mehr und nach kaum einer Minute begann sich die Natriumverbindung in Flocken und in grosser Menge auszuscheiden. Um diese Ausscheidung noch zu beschleunigen, wurde mit absolutem Äther verdünnt und einige Zeit, aber nicht über eine Stunde lang, stehen gelassen. Dann wurde die bald heller bald dunkler grün gefärbte Natriumverbindung schnell abgesaugt, mit absolutem Äther ausgewaschen, und im Exsiccator aufbewahrt. Ihre Ausbeute betrug in den günstigsten Fällen bis über 90% der Theorie. In der immer dunkler und violettrot werdenden Mutterlauge hatte sich nach ein paar Stunden noch eine geringe Menge fast schwarzer Natriumverbindung ausgeschieden. Ausserdem konnten aus der Mutterlauge kleine Mengen unverändertes Cyanid isoliert werden.

Von einer Analyse der Natriumverbindung musste abgesehen werden, da dieselbe nicht rein zu erhalten war. In heissem Alkohol war sie leicht löslich, kristallisierte aber nicht aus. Auf Zusatz selbst grosser Mengen absoluten Äthers zu den eventuell mit wenig

Tierkohle gekochten und gereinigten, alkoholischen Lösungen schied sich eine kaum nennenswerte Menge heller Flocken aus.

In Wasser war die Natriumverbindung leicht und mit neutraler Reaktion löslich. Die Lösung gab mit Silbernitrat einen dunkelgelben, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine intensive, dunkelbraune Reaktion.

Durch Ansäuern der wässrigen Lösung der Natriumverbindung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wurde eine gelbbraune Schmiere erhalten, deren alkoholische Lösung mit Eisenchloridlösung eine starke, dunkelbraune Reaktion gab. Nach zirka fünf Stunden hatte die Schmiere diese Eigenschaft verloren.

Die Spaltungsversuche der Natriumverbindung wurden mit Natronlauge von verschiedener Konzentration ausgeführt. Zunächst wurde bei einer Reihe von Versuchen die Natriumverbindung mit Natronlauge, welche im höchsten Falle 12%ig war, gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr stattfand. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurden dann bald gelbe, bald orangerote Substanzen erhalten, welche manchmal auch schmierig waren. Sie lösten sich in Natriumkarbonatlösung unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und hatten mithin Säurecharakter. Diese Lösung war ebenso wie ihre Lösungen in Alkalien schön kirschrot gefärbt. Die Substanzen gaben eine meistens schwache Stickstoffreaktion und liessen sich weder umkristallisieren, noch auf irgend eine Art destillieren. Sie wurden daher wiederholt aus ihren alkalischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefüllt und dann eine dieser orangeroten, amorphen Sub-

stanzen zur Analyse bestimmt. Dieselbe lieferte folgendes Resultat:

I. 0,1959 gr Substanz gaben
0,4699 gr CO_2
0,0987 gr H_2O

II. 0,1523 gr Substanz gaben bei 22°C und 746 mm B 3,8 ccm N.

Gefunden:

	I.	II.
C =	65,4%	—
H =	5,6%	—
N =	—	2,8%

Offenbar lag hier keine einheitliche Substanz vor. Die Schmelzpunkte waren sehr unscharf und stimmten zwischen den Substanzen der verschiedenen Versuche ganz und gar nicht überein.

Bei den weiteren Spaltungsversuchen wurde die Natriumverbindung mit der vierfach molekularen Menge 10 bezw. 20% iger Natronlauge im Bombenrohr vier bis acht Stunden lang auf 200° erhitzt. Der bei allen Versuchen gleich aussehende Rohrinhalt stellte nach dem Verdünnen mit Wasser eine stark ammoniakalisch und benzaldehydartig riechende, gelbliche und in auffallendem Lichte blau fluoreszierende Flüssigkeit dar. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern wurde eine rötlichgelbe Substanz erhalten, welche sich nicht umkristallisieren liess. Sie wurde daher durch Eingiessen ihrer dunkelgelben, ammoniakalischen Lösung, welche genau neutralisiert worden war, in überschüssige Silbernitratlösung in ihr Silbersalz übergeführt. Dasselbe stellte ein hellgelbes, hygroskopisches

Pulver dar, welches sich in Ammoniak leicht löste und am Lichte schnell dunkler graubraun färbte. Seine Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0,2193 gr Substanz gaben 0,0937 gr Ag.
II. 0,3279 gr Substanz gaben 0,1402 gr Ag.
III. 0,3507 gr Substanz gaben 0,4778 gr CO_2
0,0998 gr H_2O
IV. 0,3242 gr Substanz gaben 0,4443 gr CO_2
0,0829 gr H_2O

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	—	—	37,2%	37,4%
H =	—	—	3,2%	2,9%
Ag =	32,2%	32,2%	—	—

Paraxylylencyanidmonooxalester.

4,35 gr frisch bereitetes und im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknetes Natriumäthylat wurden fein zerrieben und mit 45 gr absolutem Äther sowie mit der einem Molekul entsprechenden Menge Oxalester = 9,35 gr zirka 1 Stunde lang im Kölbchen stehen gelassen. Dann wurde zu der gelblichen, trüben Flüssigkeit eine mässig warme Lösung von der einem Molekul entsprechenden Menge p-Xylylencyanid = 10 gr in 100 gr getrocknetem Benzol auf ein Mal zugegeben. Hierbei fand sofort Ausscheidung eines intensiv gelben, flockigen Kondensationsproduktes in grosser Menge statt, welches sich nach 24stündigem Stehen nicht weiter veränderte. In Wasser löste sich das Kondensationsprodukt leicht auf und seine gelbe Lösung wurde von der schwach gelblichen Äther-Benzollösung getrennt.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schieden sich hellgelbe Flocken in grosser Menge aus, welche sich sehr gut absaugen und auswaschen liessen. Nach dem Trocknen betrug ihre Ausbeute bei den verschiedenen Versuchen 80 bis 90% der Theorie. Der Verlauf der Reaktion war folgender:

$$C_6H_{10}O_4 + C_{10}H_8N_2 + C_2H_5ONa$$
Oxalester p-Xylylencyanid
$$= C_{14}H_{11}O_3N_2Na + 2\ C_2H_6O$$
Natriumverbindung des p-Xylylencyanid-monooxalesters.

Das durch Ansäuern gewonnene Produkt ist der Ester

Der Ester gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv dunkel bis schwarzgrüne Reaktion. Er ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigäther, ferner in Ammoniak und Alkalilaugen, in Natriumkarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung, in Salpetersäure und warmer Schwefelsäure. Schwerer löslich ist er in kochendem Wasser, heissem Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroin, Toluol, Salpetersäure und unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Wurde der Ester mit Alkalilaugen übergossen, so verwandelte er sich zunächst in eine gelbe, ölige Flüssigkeit, deren Tröpfchen sich dann beim Um-

schütteln schnell lösten. Sämtliche Lösungen des Esters waren gelb gefärbt und behielten diese Färbung auch nach Kochen mit Tierkohle unverändert bei. Die heisse wässrige Lösung reagierte schwach sauer. Am besten liess sich der Ester aus einer heissen Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser umkristallisieren und stellte dann im reinem Zustande kleine, etwas schillernde, gelbliche Blättchen dar. Dieselben begannen bei 132,5° zu sintern und schmolzen von 135 bis 136° (korrigiert 137 bis 138°). Darüber hinaus bis auf 200° erhitzt wurde der Ester etwas dunkler, hatte aber nach dem Abkühlen wieder fast genau denselben Schmelzpunkt. Er lieferte folgende Analysen:

I. 0,1140 gr Substanz gaben
0,2748 gr CO_2
0,0501 gr H_2O

II. 0,1062 gr Substanz gaben 10,8 ccm N bei 24°C und 736 mm B.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$	Gefunden I.	II
C = 65,6%	65,7%	—
H = 4,7%	4,9%	—
O = 18,7%	—	—
N = 11,0%	—	11,1%

Aus der von der Natriumverbindung oder vielmehr von ihrer wässrigen Lösung getrennten Äther-Benzollösung wurden die dem fehlenden Kondensationsprodukt entsprechenden Mengen unverändertes Cyanid wieder gewonnen.

Verhalten des Paraxylylencyanidmonooxalesters beim Erhitzen.

0,1217 gr Ester wurden im Kohlensäurestrom langsam erhitzt. Nachdem der Ester geschmolzen war, begann bei 215° eine sehr langsame Gasentwicklung, welche erst von 240 bis 250° lebhaft von statten ging. Die Temperatur wurde noch bis auf 260° erhöht. Das entwichene Gas wurde im Eudiometer über Kalilauge aufgefangen und brannte beim Anzünden mit schwach leuchtender, schön blauer Flamme, woran es als Kohlenoxyd erkannt wurde. Die 0,1217 gr Ester hatten 5,9 ccm bei 23°C und 737 mm B geliefert. Diese Menge entspricht 5,3% CO, während sich für die Formel $C_{14}H_{12}O_3N_2$ 10,9% Kohlenoxyd berechnen.

Im Kölbchen war ein fast schwarzer, blasig aufgetriebener Rückstand zurückgeblieben, welcher nicht im Vakuum destilliert werden konnte. In den Hals des Kölbchens waren wenige kleine, weisse Nadeln sublimiert und etwas farblose Flüssigkeit war überdestilliert.

Die Kohlenoxydspaltung verläuft also offenbar nicht glatt.

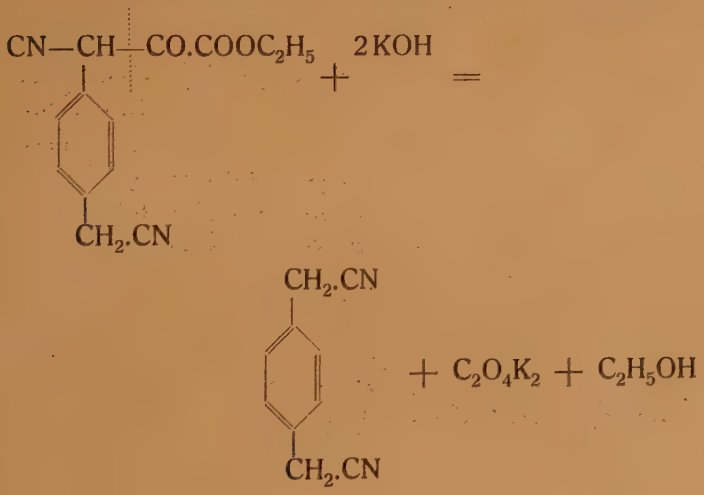
Säurespaltung des Paraxylylencyanidmonooxalesters.

1 gr des Esters wurde mit der zwei Molekulen entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd = 0,44 gr in 50 gr alkoholischer Lösung versetzt und die gelbe Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Hierbei hatte sich ein nach und nach reichlicher werdender gelblicher Körper ausgeschieden, welcher durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt wurde. Seine filtrierte, salzsaure Lösung

wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Hierbei entstand ein weisser Niederschlag, welcher in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salzsäure dagegen löslich war. Er bestand also aus oxalsaurem Calcium, voraus folgte, dass der oben beim Kochen entstandene Niederschlag oxalsaures Kalium gewesen sein musste.

Die von letzterem abgesaugte gelbe, alkoholische Flüssigkeit wurde ziemlich weit eingedampft, der Rest mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei entstand eine milchigweisse Trübung, welche von Äther aufgenommen wurde. Die gelbliche Ätherlösung wurde durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und beim Verdampfen des Äthers kristallisierte p-Xylylencyanid aus. Es schmolz bei 96° und seine Menge betrug 0,45 gr oder 80% der Theorie.

Die Spaltung war also folgendermassen verlaufen:



Das erhaltene Cyanid wurde noch durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift und so die p-Phenylendiessigsäure erhalten. Dieselbe kristallisierte aus viel heissem Wasser in farblosen, langen Nadeln und hatte den richtigen Schmelzpunkt von 245 bis 246° (korrigiert 251 bis 252°).[34])

Ketonspaltung des Paraxylylencyanidmonooxalesters.

Durch Kochen mit Säuren werden die Cyangruppen des p-Xylylencyanidmonooxalesters verseift resp. als Kohlendioxyd abgespalten. Um indessen ein stickstoffreies Produkt zu erhalten, mussten ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden, welche durch viele Versuche ermittelt wurden. Am besten ist es, wie in folgendem Beispiele zu verfahren:

2 gr sehr fein zerriebener Ester wurden mit einem grossen Überschuss 25%iger Schwefelsäure zehn Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wobei alles in Lösung ging. Eine vorgelegte Flasche mit Barytwasser zeigte durch die Bildung eines Baryamkarbonatniederschlages eine langsame Kohlensäureentwicklung an. Die Zeit von 10 Stunden für das Kochen musste auch dann eingehalten werden, wenn einmal schon früher alles in Lösung gegangen war, da die sonst erhaltenen Produkte noch Spuren von Stickstoff aufwiesen. Beim Erkalten der gelben Lösung schieden sich gelbe Flocken in grosser Menge aus, welche abgesaugt und ausgewaschen wurden. Ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine beständige, intensive, dunkelgrüne Reaktion. Es lag hier eine

[34]) Beilstein, III. Aufl. II. Bd. 1852.

Säure vor, welche im kristallinischen Zustande nicht erhalten werden konnte. Sie wurde daher ein paar Mal mit wenig heissem Wasser fein zerrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Getrocknet stellte sie ein schwach gelbliches Pulver dar, begann bei 191° zu sintern und schmolz zwischen 199 und 200,5° (korrigiert 203 bis 204,5°) unter Aufschäumen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Das Resultat der Analyse war folgendes:

0,2892 gr Substanz gaben

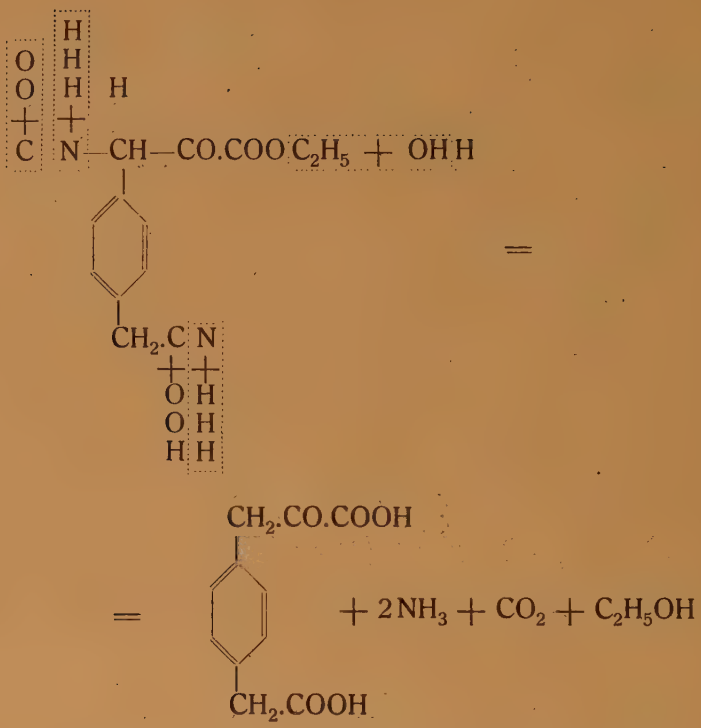
0,6345 gr CO_2

0,1168 gr H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$	Gefunden
C = 59,5%	59,8%
H = 4,5%	4,5%
H = 36,0%	—

Den aus der Analyse berechneten Verhältniszahlen entspricht also die empirische Formel $C_{11}H_{10}O_5$. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung ist in diesem Falle die Paraphenylenessigsäure-Brenztraubensäure, welche aus dem p-Xylylencyanidmonooxalester unter Freiwerden von Ammoniak, Kohlendioxyd und Alkohol nach folgender Gleichung entstanden ist:*)

*) Siehe Formel folgende Seite.



Die Ausbeute an p-Phenylenessigsäure-Brenztraubensäure betrug 1,32 gr oder 76% der Theorie. Sie ist in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Essigäther und Aceton lösslich und wird von Alkalilaugen und Natriumkarbonatlösung mit gelber Farbe aufgenommen. Beim Kochen mit Wasser ging sie zunächst bis auf einen kleinen Teil in Lösung, dann begann letzterer sich auffallend zu vermehren. Beim Erkalten der abfiltrierten Lösung schieden sich wenig schwach-gelbliche Flocken aus, welche etwas schmierig waren und nun beim Erhitzen durchaus nicht wieder in Lösung gingen.

Vielleicht handelt es sich hier um eine ähnliche Polymerisationserscheinung, wie sie bei der Brenztraubensäure beobachtet worden ist.[35]) Praktisch unlöslich ist die p-Phenylenessigsäure-Brenztraubensäure in Eisessig, Chloroform, Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Paraxylylencyanidmonooxalester.

2 gr Ester wurden in viel heissem, absolutem Alkohol gelöst, die für zwei Molekule berechnete Menge Wasser = 0,28 gr hinzugegeben und unter Eiskühlung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde das Kölbchen über Nacht verschlossen stehen gelassen und am anderen Tage am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zirka eine halbe Stunde lang gekocht. Schon während des Einleitens des Chlorwasserstoffs begann sich ein intensiv gelber, stickstoffhaltiger Körper fein verteilt auszuscheiden. Seine Menge betrug zirka 0,25 gr. Wurde die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung im Bombenrohr fünf Stunden lang auf etwa 110° erhitzt, so war diese Substanz neben Chloräthyl ausschliesslich gebildet worden. In verdünnten Alkalien war sie mit orangeroter Farbe leicht löslich, ebenso in Natriumkarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung. Beim Stehen oder beim Ansäuern dieser Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure wurden sie farblos. Die Substanz war in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton, schwer oder gar nicht löslich und konnte nicht in kristallinischem Zu-

---

[35]) Beilstein, III. Aufl. I. Bd. 586.

stande erhalten werden. Von etwas beigemengtem Salmiak wurde sie durch Auswaschen mit Wasser befreit und dann durch Extraktion mit Alkohol im Soxhletschen Apparate so gut als möglich gereinigt. Sie stellte dann ein dunkelgelbes Pulver dar, welches bei 300° noch nicht schmolz. Eine Analyse ergab 55,7% C, 3,1% H und 9,4% N, ein Resultat, welches schwer zu deuten ist. Die Untersuchung dieses Nebenproduktes wurde nicht weitergeführt.

Aus der gelben, alkoholischen Mutterlauge dieses Körpers schied sich beim Verdünnen mit viel Wasser ein kristallinischer, stickstoffhaltiger, gelber Körper aus, welcher abgesaugt wurde. In viel kochendem Wasser war er mit intensiv gelber Farbe löslich und schied sich beim Erkalten in kleinen, gelben, mitunter zu Drusen vereinigten Nadeln aus, welche nach zweimaligem Umkristallisieren rein waren. Beim Eindampfen der Mutterlaugen wurden noch weitere Mengen der Nadeln erhalten. Sie schmolzen nicht ganz vollständig von 180 bis 181° (korrigiert 183,5 bis 184,5°), nachdem sie ein paar Grade früher zu sintern begonnen hatten. Die anfangs trübe, gelbe Flüssigkeit wurde beim weiteren Erhitzen nach und nach klar und dunkler, bis schliesslich bei 255° die letzten Reste der Trübung verschwunden waren. In alkoholischer Lösung gaben die Nadeln mit Eisenchloridlösung eine grünbraune Reaktion. Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

I 0,2935 gr Substanz gaben 12,9 ccm N bei 14° C und 736 mm B.

II 0,2139 gr Substanz gaben
0,4791 gr CO_2
0,0910 gr H_2O

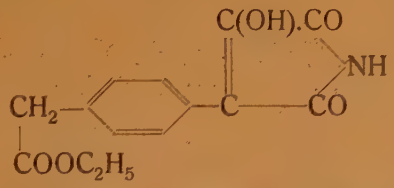
Berechnet für $C_{14}H_{13}O_5N$	Gefunden I.	II.
C = 61,1%	—	61,1%
H = 4,7%	—	4,8%
O = 29,1%	—	—
N = 5,1%	5,0%	—

$C_{14}H_{13}O_5N$ ist die den Verhältniszahlen entsprechende Formel, für welche sich obige Werte berechnen.

Der Körper ist also nach folgender empirischer Gleichung entstanden:

$$C_{14}H_{12}O_3N_2 + 2\ H_2O = C_{14}H_{13}O_5N + NH_3.$$

Der Vorgang ist indessen nicht so einfach, wie sich aus dem analogen Verhalten des Benzylcyanidoxalesters ergibt, welches unten beschrieben wird. Darnach ist der Körper als p-Phenylenessigsäureäthylester- Hydroxymaleinimid zu bezeichnen und besitzt folgende Konstitution:



Er ist dadurch entstanden, dass im p-Xylylencyanidmonooxalester die eine CN-Gruppe zunächst bis zur Säureamidgruppe verseift worden ist und diese dann mit der Karboxäthylgruppe des Oxalesters unter Abspaltung von Alkohol und gleichzeitiger Umlagerung einen Ring gebildet hat. Die zweite CN-Gruppe ist bis zur Karboxylgruppe verseift und diese noch verestert worden.

Die Ausbeute des neuen Körpers betrug 1,6 gr oder 75% der Theorie. In verdünnten Alkalien und in Sodalösung ist er mit Kohlensäureentwicklung und dnnkelgelber Farbe löslich. Ferner ist er leicht löslich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Schwefelsäure und Salpetersäure, schwer löslich in Wasser, Chloroform, Eisessig und Essigäther. In Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Salzsäure ist er unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert schwachsauer.

Aus einer sehr konzentrierten Lösung in Soda scheidet sich beim Stehen ein orangerotes Natriumsalz in sehr kleinen Nädelchen und ein ebenso gefärbtes, kristallinisches Kaliumsalz erhält man, wenn man den Körper mit alkoholischem Kali kocht. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich. Diese dunkelgelben, wässrigen Lösungen werden beim Ansäuern mit Essigsäure nicht verändert, dagegen sofort entfärbt, wenn verdünnte Schwefelsäure angewandt wurde. Im letzteren Falle schieden sich dann auch weisse, glänzende Blättchen aus. Dieselben wurden nicht weiter untersucht. Wurde die wässrige Lösung des Körpers mit Silbernitratlösung versetzt, so schied sich sofort ein orangerotes Silbersalz aus.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Benzylcyanidoxalester.

Der Benzylcyanidoxalester wurde in der von E. *Erlenmeyer*[36]) angegebenen Weise dargestellt. 29,2 g Oxalester wurden mit 23,48 g Benzylcyanid gemischt und eine Lösung von 4,6 g Natrium in 70 ccm ab-

[36]) Annalen der Chemie 271, 172, (1892).

solutem Alkohol dazu gegeben. Bei Anwendung von nur 50 ccm Alkohol, wie *Erlenmeyer* angibt, schied sich Natriumäthylat kristallinisch aus. Die Mischung erwärmte sich, so dass mit Eis gekühlt wurde und färbte sich dunkelgelb. Nach einigen Stunden war sie etwas gelatinös, aber noch flüssig und wurde nun mit viel Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich jetzt der Benzylcyanidoxalester als gelblicher Niederschlag in grosser Menge aus. Derselbe wurde abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute war fast quantitativ, während *Erlenmeyer* nur eine dem Gewichte des angewandten Benzylcyanids entsprechende Menge (zirka 50% der Theorie) erhalten hatte. Der Ester wurde in der Weise umkristallisiert, dass seine konzentrierte, alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübuug versetzt uud wieder bis zum Klarwerden erhitzt wurde. Dann schied sich der Ester beim Erkalten in glänzenden, fast weissen Blättchen sehr reichlich aus. Dieselben schmolzen nach einmaligem Umkristallisieren von 126 bis 127° (korrigiert 128 bis 129°) (nach *Erlenmeyer* bei 130°). In alkoholischer Lösung gaben sie eine dunkelgrüne Eisenchloridreaktion.

Es wurden nun 5 g Benzylcyanidoxalester in einem Überschuss absoluten Alkohols und der für ein Molekul berechneten Menge Wasser = 0,83 g gelöst und dann unter Kühlung mit Eis trockne, gasförmige Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei hatten sich glänzende Blättchen ausgeschieden. Das Kölbchen wurde verschlossen über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zirka eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde

mit Wasser versetzt, wodurch sich ein stickstoffhaltiger Körper in kleinen, glänzenden, gelben Blättchen und in grosser Menge ausschied. Derselbe liess sich am besten aus sehr viel kochendem Wasser umkristallisieren. Er schied sich aus seinen stark gelben Lösungen in Wasser als glänzende, prismatische Tafeln mit federfahnenartige Struktur aus. Dieselben waren nach dreimaligem Umkristallisieren rein und schmolzen von 214 bis 215° (korrigiert 219 bis 220°), nachdem sie vorher bei 212,50 zu sintern begonnen hatten. In alkoholischer Lösung gaben sie mit Eisenchloridlösung eine grünbraune Reaktion. Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,3184 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 20,5° C und 727,5 mm B.

II. 0,2384 g Substanz gaben

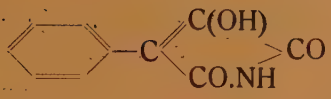
0,5538 g CO_2,
0,0827 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7O_3N$	Gefunden I.	II.
C = 63,5%	—	63,4%
H = 3,7%	—	3,9%
O = 25,4%	—	—
N = 7,4%	7,5%	—

Die den Verhältniszahlen entsprechende empirische Formel ist also $C_{10}H_7O_3N$, für welche sich obige Werte berechnen.

Die hier vorliegende Verbindung ist das schon von J. *Volhard* und F. *Henke*[37]) dargestellte Phenylhydroxymaleinimid,

[37]) Annalen der Chemie 282, 72, (1894).



welches im vorliegenden Falle so entstanden ist, dass die CN-Gruppe bis zur Säureamidgruppe verseift wurde und dann unter Austritt von Alkohol und gleichzeitiger Umlagerung Ringschluss stattfand.

Volhard und *Henke* stellten das Phenylhydroxymaleïnimid dar, indem sie Isocyanphenylbrenztraubensäureamid mit der 50—60 fachen Menge 5—6 % iger Salzsäure solange am Rückflusskühler kochten, bis alles in Lösung gegangen war. Sie beschrieben es als glänzende, gelbe Schuppen, welche von 216 bis 218° schmelzen und zur Lösung sehr viel Wasser gebrauchen. Sie geben eine moosgrüne Eisenchloridreaktion. Die beiden Forscher haben eine ganze Reihe meist schönkristallisierender und lebhaft gelb oder rot gefärbter Salze dargestellt. Das wohl charakteristischte derselben, das Natriumsalz, wurde auch bei vorliegender Arbeit dargestellt und in schönen, lebhaft roten, prismatischen Kristallen erhalten, wie es *Volhard* und *Henke* beschreiben.

Kupferverbindung des Paraxylylencyanidmonooxalesters.

Die konzentrierte alkoholische Lösung des reinen Esters gab mit Kupferacetat eine amorphe, braune, in allen Lösungsmitteln unlösliche Kupferverbindung, welche keine stimmende Analyse lieferte.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paraxylylencyanid-monooxalester.

Analog einer Methode von A. *Einhorn*[38]) wurden 2 g Ester in 12 g reinem Pyridin gelöst und zu der mit Eis gekühlten, dunkelgelben Lösung die für ein Molekul berechnete Menge Benzoylchlorid = 1,1 g zugegeben, wobei sich einige weisse Klumpen ausschieden. Nachdem die Mischung über Nacht gestanden hatte, war sie dunkler geworden und die weissen Klumpen waren fast ganz verschwunden. Die Mischung wurde nun in mit Eis gekühlte verdünnte Schwefelsäure eintropfen gelassen, wobei sich das Reaktionsprodukt in dunkelbraunen, öligen Tropfen ausschied. Dieselben wurden durch Ausäthern von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und ihre getrocknete, dunkelgelbe Ätherlösung abgedampft. Der dunkelgelbe Rückstand wurde nach längerem Stehen fest. Zur Reinigung wurde die Masse in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht, wobei die dunkelgelbe Farbe der Flüssigkeit sich etwas aufhellte, und nach dem Filtrieren mit Wasser bis eben zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Erkalten setzte sich der Körper zunächst in harzigen Massen ab, bei öfterer Wiederholung der Prozedur gelang es aber schliesslich, einen kristallinischen Körper zu erhalten. Derselbe liess sich jetzt aus sehr wenig heissem Alkohol umkristallisieren und stellte kleine, derbe, fast weisse, prismatische Kristalle dar, von denen meist mehrere miteinander verwachsen waren. In alkoholischer Lösung gaben sie mit Eisenchloridlösung keine Reaktion. Sie begannen bei 91° zu sintern und schmolzen von 99

---

[38]) Annalen der Chemie 301, 95, (1898).

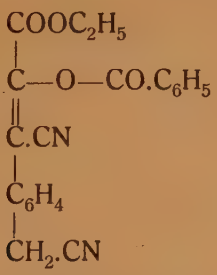
bis 101,5° (korrigiert 100 bis 102,50). Ihre Analyse zeigte, dass das erwartete Reaktionsprodukt entstanden war.

I. 0,2765 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 18° C und 741,5 mm B.

II. 0,1811 g Substanz gaben
0,4631 g CO_2,
0,0761 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4N_2$	Gefunden I.	II.
C = 70,0%	—	69,7%
H = 4,4%	—	4,7%
O = 17,8%	—	—
N = 7,8%	7,8%	—

Das Benzoylierungsprodukt hat die Konstitutionsformel



Die Ausbeute war infolge der schwierigen Reinigung nur 1 g oder 35,5% der Theorie.

Dieselben Erfahrungen bezüglich der Ausbeute und der Schwierigkeiten der Reindarstellung wurden bei Anwendung des *Schotten-Baumann*'schen Benzoylierungsverfahrens gemacht. Dabei entstand dasselbe Produkt wie bei der Pyridinmethode.

Einwirkung von einem Molekul Phenylhydrazin auf Paraxylylencyanidmonooxalester.

Nach vielen Versuchen konnte ein analysierbares Reaktionsprodukt in folgender Weise erhalten werden.

2 g Ester wurden mit der für ein Molekul berechneten Menge reinem Phenylhydrazin = 1,05 g gemischt, wobei Erwärmung stattfand. Durch Erhitzen auf 150—160° wurde die Masse braun und erstarrte beim Abkühlen. In viel siedendem Eisessig löste sie sich auf. Beim Erkalten der hellbraunen Lösung schieden sich kleine, glänzende, gelbliche Blättchen aus, welche zur völligen Reinigung noch ein paar Mal umkristallisiert wurden. Sie schmolzen unter lebhaftem Aufschäumen von 249,5—251° (korrigiert 255—256,5°) und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Kaliumdichromat eine intensiv violette Färbung. Die Ausbeute betrug nur 0,8 g. Beim Verdampfen ihrer braunen Eisessigmutterlauge blieb eine grosse Menge einer braunen Schmiere zurück, aus welcher kein kristallinisches Produkt erhalten werden konnte.

Die Analysen der gelben Blättchen ergaben ein Resultat, aus welchem kein Schluss auf die Konstitution gezogen werden konnte.

I. 0,1894 g Substanz gaben 33,9 ccm N bei 14,2 C und 727 mm B,

II. 0,1823 g Substanz gaben 33,7 ccm N bei 17,6° C und 739 mm B,

III. 0,2154 g Substanz gaben

0,4889 g CO_2,
0,1018 g H_2O.

IV. 0,1587 g Substanz gaben
0,3589 g CO_2,
0,0770 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{14}H_{14}O_2N_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 62,2%	—	—	61,9%	61,7%
H = 5,2%	—	—	5,3%	5,4%
O = 11,9%	—	—	—	—
N = 20,7%	20,7%	20,8%	—	—

Am besten stimmen diese Zahlen auf die Formel $C_{14}H_{14}O_2N_4$, für welche sich obige Werte berechnen. Diese Formel ist jedoch kaum zu deuten.

Darstellung des Orthoxylylencyanids.

Das o-Xylylencyanid wurde von A. v. *Baeyer* und C. *Pape*[39]) schon einmal dargestellt. Nach Angabe der beiden Forscher wurde das Cyanid in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, welche rein den Schmelzpunkt 59—60° hatten. Die Ausbeute, über welche keine Angabe gemacht wird, scheint nicht gut gewesen zu sein, denn das Cyanid ist mit einer „beträchtlichen Menge einer braunen Schmiere" verunreinigt gewesen.

Da andere Darstellungsmethoden in der Literatur nicht zu finden waren, wurde das *v. Baeyer-Pape*'sche Verfahren zunächst versucht.

3 g Cyankalium wurden in 3 g Wasser gelöst und diese Lösung mit 5 g Alkohol versetzt. Dann wurden 5 g o-Xylylencyanid sehr fein zerrieben zu-

[39]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 17, 1, 447, (1884).

gegeben und gut durchgeschüttelt. Die Mischung erwärmte sich langsam bis schliesslich nach einer Stunde kurzes Sieden eintrat und gleichzeitig die Mischung dunkelgelb wurde. Dieselbe wurde noch 24 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt, wobei eine milchige Trübung entstand und braune, ölige Tropfen sich ausschieden. Beim Ausäthern ging alles mit dunkelgelber Farbe in Lösung und nach Verdampfen des Äthers blieb eine braune, dickflüssige Masse zurück, welche beim Abkühlen mit Eis durch auskristallisierendes Cyanid erstarrte. Letzteres wurde aus seiner, mit Tierkohle entfärbten, ätherischen Lösung umkristallisiert und bildete weisse, derbe Krystalle, welche von 59,5—60° (korrigiert zirka 0,5° höher) schmolzen. Die Ausbeute betrug 0,8 g oder 26,6% der Theorie.

Es wurde nun eine Reihe weiterer Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, wobei sich herausstellte, dass eine starke Verdünnung mit Alkohol vorteilhaft war. Von weiterem Nutzen war es auch, die Bromidlösung in kleinen Portionen in die Cyankaliumlösung einzutragen. Im Gegensatz zur Darstellung des p-Cyanids schien hier die Gegenwart von Wasser eher nachteilig auf die Ausbeute an Cyanid zu wirken. Das beste Resultat wurde schliesslich nach folgendem Verfahren erhalten.

8 g Cyankalium wurden fein zerrieben und mit 300 ccm Alkohol aufgeschlämmt zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 10 g o-Xylylenbromid in 100 ccm Alkohol innerhalb ca. einer halben Stunde in kleinen Portionen eingetragen. 5—10 Minuten nach Eintragen der letzten Portion wurde mit dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols begonnen. Der

schwach gelbe Kolbenrückstand wurde mit viel Wasser versetzt, wobei eine stark milchige Trübung entstand.

Beim Ausäthern ging bis auf wenige weisse Flocken alles in Lösung. Beim Verdampfen der gelben Ätherlösung blieb ein brauner, dickflüssiger Rückstand, aus welchem beim Abkühlen mit Eis und Umrühren mit einem Glasstabe Cyanid auskristallisierte. Dasselbe wurde durch Absaugen von der braunen Flüssigkeit getrennt und mit wenig auf Eis gekühltem Äther nachgewaschen. Aus seiner ätherischen mit Tierkohle gereinigten Lösung kristallisierte es beim langsamen Verdampfen des Äthers rein aus. Die Ausbeute betrug reichlich 3,1 g oder 52% der Theorie.

Da anzunehmen war, dass die ausser dem Cyanid in grosser Menge erhaltene braune, dicke Flüssigkeit zum grössten Teil aus o-Xylylendiäthyläther bestehen würde, wurde dieselbe mit Wasserdampf destilliert. Hierbei wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Trocknen und zweimaligem Destillieren einen konstanten Siedepunkt von 246—248° bei 738,5 mm B zeigte.

Die Flüssigkeit war der angenehm riechende o-Xylylendiäthyläther, welcher schon von G. *Leser*[40]) durch Kochen von o-Xylylenbromid mit einem Überschuss vom alkoholischem Kali dargestellt worden ist. *Leser* beschreibt ihn ebenfalls als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 247—249° und 720 mm B siedet.

---

[40]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 17, 2, 1825, (1884).

Kondensation von Orthoxylylencyanid mit einem Molekul Oxalester und einem Molekul Natriumäthylat.

1,63 g frisch bereitetes und im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknetes Natriumäthylat wurde fein zerrieben mit 3,5 g Oxalester und 18 g absolutem Äther ein paar Stunden stehen gelassen. Dann wurde zu der trüben, gelblichen Flüssigkeit eine Lösung von 3,75 g o-Xylylencyanid in 20 g getrocknetem Benzol zugegeben. Hierbei fand sofort Ausscheidung einer gelben, flockigen Natriumverbindung statt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte die Menge derselben noch zugenommen, ihre Farbe war von der Oberfläche aus nach und nach immer dunkler und schliesslich graugrün geworden. Auf Zusatz von Wasser ging alles in Lösung und es bildeten sich zwei Schichten, eine braune, wässrige und eine dunkelgrüne Äther-Benzollösung. Letztere hinterliess beim Verdampfen einen kristallinischen, grüngefärbten Rückstand, welcher aus 1,5 g unverändertem, aber etwas verunreinigtem Cyanid bestand. Dasselbe wurde durch Umkristallisieren rein.

Die dunkelbraune, wässrige Lösung wurde unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch rötlichgelbe Flocken in grosser Menge ausfielen. Dieselben wurden durch Absaugen von der dunkelgelben Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle schieden sich kleine, fast farblose Nadeln aus, welche noch zwei Mal aus einer heissen Mischung von einem Teil Alkohol und zwei Teilen Wasser umkristallisiert wurden. Hierdurch wurde der Körper in etwas grösseren, seideglänzenden, weissen Nadeln er-

halten, welche beim Erhitzen gelb wurden, bei 275° zu sintern begannen und von 278—279° (korrigiert von 285,5—286,5°) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen. Mit Eisenchloridlösung gaben sie in alkoholischer Lösung eine intensive, im auffallendem Lichte schwarze, im durchfallendem Lichte rot violette Reaktion. In konzentrierter, alkoholischer Lösung gaben sie mit wässriger Kupferacetatlösung ein sofort ausfallendes, braunes Kupfersalz.

Da die Nadeln beim Aufbewahren schnell verwitterten, wurden sie so lange auf 110—115° erhitzt, bis sie Gewichtskonstanz erreicht hatten. Hierbei verlorcn 0,4641 g Substanz im lufttrockenem Zustande 0,0362 g an Gewicht, was darauf schliessen lässt, dass bei Berücksichtigung des Resultates der nachstehenden Analyse die Nadeln ein Molekul Wasser abgegeben haben, wofür sich ein Gewichtsverlust von 0,0357 g berechnet. Nach Verlust dieses Kristallwassers war der Schmelzpunkt gestiegen. Die Substanz begann jetzt bei 286° zu sintern und schmolz von 290,5—292° (korrigiert 298,5—300°) unter Aufschäumen zu einer fast schwarzen Flüssigkeit. Ein anderer Teil der Substanz, welcher 12—14 Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, hatte denselben Schmelzpunkt. Sie musste also auch ihr Kristallwasser quantitativ verloren haben.

Die kristallwasserfreie Substanz lieferte folgende Analysen.

I. 0,2264 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 14,7° C und 738,5 mm B.

II. 0.1580 g Substanz gaben

0,3970 g CO_2,
0,0414 g H_2O.

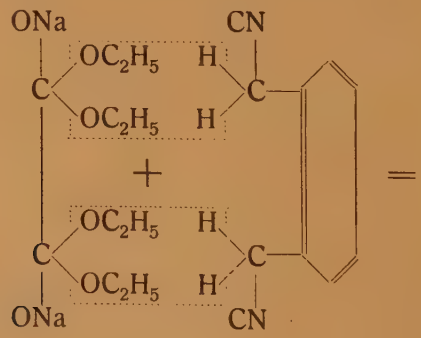
Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_6O_2N_2$	I.	II.
C = 68,5%	—	68,5%
H = 2,9%	—	2,9%
O = 15,2%	—	—
N = 13,4%	13,3%	—

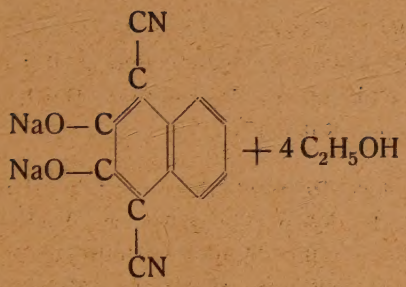
Den aus der Analyse gefundenen Verhältniszahlen entspricht die empirische Formel $C_{12}H_6O_2N_2$, für welche sich obige Werte berechnen. Ein Körper von dieser Zusammensetzung kann in diesem Falle nur dadurch entstanden sein, dass nur die Hälfte des angewandten o-Xylylencyanids mit Oxalester nach der summarischen Gleichung

$$\underset{\text{o-Xylylencyanid}}{C_{10}H_8N_2} + \underset{\text{Oxalester}}{C_6H_{10}O_4} = 2\ C_2H_5OH + C_{12}H_6O_2N_2$$

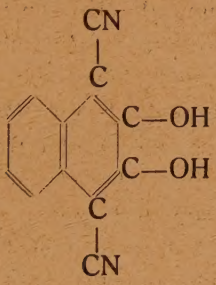
reagiert hat. In der Tat war ja auch die Hälfte des Cyanids unverändert wieder erhalten worden. Nach obiger Gleichung war die Ausbeute fast quantitativ.

Der Verlauf der Reaktion, bei welcher Ringschluss stattfindet, wird durch folgende Formel veranschaulicht:

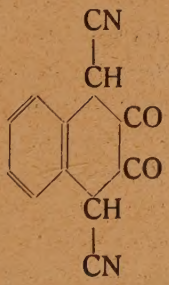




Der neue Körper ist offenbar ein 2,3 Dioxy — 1,4 Dicyan-Naphtalin,



oder 2,3 Diketo — 1,4 Dicyan-Tetrahydronaphtalin



Die neue Verbindung ist in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigäther, verdünnten Alkalien und Natriumkarbonatlösung unter Kohlensäureentwickelung

leicht löslich. In Eisessig, Schwefelsäure und Salpetersäure ist sie schwerer löslich und praktisch unlöslich in Wasser, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Salzsäure.

Nach dem Resultat des vorstehenden Versuches musste derselbe Körper in grösserer Ausbeute erhalten werden, wenn die Mengenverhältnisse so gewählt wurden, dass auf ein Molekul o-Xylylencyanid ein Molekul Oxalester und zwei Molekule Natriumäthylat kamen. Die Ausbeute war auch tatsächlich fast quantitativ. Die Ausführung der Kondensation war dieselbe wie beim vorigen Versuche. Zunächst schied sich die Natriumverbindung auch hier gelb aus, wurde aber beim Stehen mehr dunkelrotbraun. Beim Ansäuern ihrer wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fielen rotbraune Flocken aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und später aus einer Mischung von einem Teil Alkohol und zwei Teilen Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden seideglänzende, etwas verfilzte Nädelchen erhalten, welche chokoladenbraun gefärbt waren. Unter dem Mikroskop im durchfallendem Lichte sahen sie dunkelgelb aus. Sie gaben ebenfalls eine im auffallendem Lichte schwarze, im durchfallendem Lichte violette Eisenchloridreaktion und verwitterten beim Aufbewahren. Sie schmolzen von 274—276,5° und nach Verlust des Kristallwassers von 279—281,5° zu einer fast schwarzen, aufschäumenden Flüssigkeit. Die Analysen der vom Kristallwasser völlig befreiten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2321 g Substanz gaben 27,4 ccm N bei 16,7° C und 739 mm B.

II. 0,1844 g Substanz gaben

0,4664 g CO_2,
0,0516 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_6O_2N_2$	I.	II.
C = 68,5%	—	69,0%
H = 2,9%	—	3,1%
O = 15,2%	—	—
N = 13,4%	13,3%	—

Eine braune, stark färbende Verunreinigung machte sich bei diesem Kondensationsversuch ganz besonders unangenehm bemerkbar. Die Nädelchen des neuen Körpers konnten nicht ganz von ihr befreit werden, wodurch sich jedenfalls auch die kleinen Abweichungen bei den Analysen und den Schmelzpunkten erklären.